

Lewis-acide Zinkkomplexe

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Maren Annika Chilleck

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Thomas Braun

2. Prof. Dr. Christian Limberg

Tag der mündlichen Prüfung: 04.09.2014

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2010 bis Mai 2014 am Institut für Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Braun angefertigt.

Danksagung

Herrn Professor Thomas Braun danke ich dafür, dass er mir die Anfertigung der Dissertation in seinem Arbeitskreis ermöglicht hat. Auf seine persönliche und fachliche Unterstützung konnte ich immer zählen. Ich danke für die interessante Themenstellung und dafür, dass er mir große Freiheiten in der Durchführung meiner Arbeit gewährt hat.

Ebenso danke ich allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Braun. Der freundschaftliche Umgang im Arbeitskreis hat mir die Arbeit sehr erleichtert. Besonders meine Laborkollegen Dr. Jan Voigt und Stefan Scheifler haben durch ihre nette und unkomplizierte Art für eine positive Arbeitsatmosphäre gesorgt. Meinen Dank möchte ich auch den Kollegen aussprechen, die mich durch das Messen von NMR- und Massenspektren sowie durch die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen unterstützt haben. Bei den Korrekturlesern dieser Dissertation möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken.

Ich danke den Mitarbeitern des Instituts für Chemie, die durch ihre tägliche Arbeit den Betrieb des Instituts aufrechterhalten. Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen (NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse) danke ich für die Durchführung zahlreicher, teils komplizierter Messungen. Insbesondere Frau Katharina Pfaff und Frau Angela Thiesies haben mich durch die Aufnahme einer großen Anzahl von NMR-Spektren unterstützt.

Herrn Dr. Stefan Mebs danke ich für die Durchführung von DFT-Rechnungen, die diskussionsreiche Zusammenarbeit und seine große Begeisterungsfähigkeit. Meinen Forschungspraktikanten Darina Heinrich, Anne-Kristin Trützschler und Stefan Scheifler möchte ich für ihr unermüdliches Engagement danken.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Familie, die mir das Studium ermöglicht und mich immer unterstützt hat. Ein großes Dankeschön geht auch an meine Freunde und Kommilitonen. Meinem Freund Martin danke ich dafür, dass er mir immer wieder die Kraft zum Durchhalten gibt und mich die schönen Seiten des Lebens niemals vergessen lässt.

Abstract in English

Cationic zinc complexes are assumed to act as catalytically active species in various Lewis acid catalyzed reactions. However, the mechanisms of these reactions are poorly understood. The aim of this dissertation is to synthesize structurally well-defined cationic zinc organyls as model compounds for catalytically active species in zinc catalyzed reactions. The thesis focuses on zinc complexes bearing cyclopentadienyl (Cp) ligands, as Cp ligands can stabilize unusual bonding situations.

The successful synthesis and characterization of several cationic zinc complexes with pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) ligands is described. As a common structural feature of these complexes, the zinc center is coordinated by a Cp* ligand and additional neutral ligands. The highly electrophilic character of these compounds was proven in reactivity studies.

A further approach to stabilize cationic zinc compounds is to apply functionalized Cp ligands featuring a donor group in a side chain. Neutral and cationic zinc complexes bearing amino- and thio-functionalized Cp ligands were synthesized and characterized. The cationic donor-functionalized complexes were shown to exhibit an intramolecular stabilization of the zinc atoms by the donor groups.

Several zinc complexes which are described in this thesis were examined as precatalysts in intermolecular hydroamination reactions. In some cases high catalytic activities were achieved. Studies on the mechanism of the catalysis reactions revealed that the presence of a highly electrophilic zinc center is crucial for good catalytic performance.

Kurzzusammenfassung

Kationische Zinkkomplexe werden als katalytisch aktive Spezies zahlreicher Lewis-Säure-katalysierter Reaktionen vermutet. Die diesen Katalysereaktionen zugrunde liegenden Mechanismen sind jedoch unzureichend verstanden. Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Synthese strukturell definierter kationischer Zinkorganyle als Modellverbindungen für katalytisch aktive Spezies zinkkatalysierter Reaktionen. Der Fokus liegt auf Zinkverbindungen mit Cyclopentadienylliganden (Cp-Liganden), da Cp-Liganden ungewöhnliche Bindungssituationen stabilisieren können.

In dieser Arbeit wird die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung mehrerer kationischer Zinkkomplexe des Pentamethylcyclopentadienylliganden (Cp*-Liganden) beschrieben. Ein gemeinsames Strukturmerkmal dieser Komplexe besteht in der Koordination des Zinkatoms durch einen Cp*-Liganden sowie durch Neutralliganden. Die hohe Elektrophilie dieser Verbindungen ließ sich durch Reaktivitätsuntersuchungen belegen.

Ein weiterer Ansatz zur Stabilisierung kationischer Zinkverbindungen besteht in der Verwendung funktionalisierter Cp-Liganden, die über eine neutrale Donorgruppe in einer Seitenkette verfügen. Es wurden neutrale und kationische Zinkkomplexe amino- sowie thiofunktionalisierter Cp-Liganden synthetisiert und charakterisiert. Für die kationischen Komplexe konnte eine intramolekulare Stabilisierung des Zinkatoms durch die Donorgruppe nachgewiesen werden.

Einige der in dieser Arbeit beschriebenen Zinkkomplexe wurden als Präkatalysatoren intermolekularer Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt, wobei teilweise hohe katalytische Aktivitäten erreicht wurden. Untersuchungen zum Mechanismus der Katalysereaktionen zeigten, dass eine hohe Elektrophilie des Zinkzentralatoms für eine effektive Katalyse entscheidend ist.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder in Posterbeiträgen und Vorträgen vorgestellt worden:

Publikationen

- [1] M. A. Chilleck, T. Braun, B. Braun, S. Mebs, *Organometallics* **2014**, 33, 551–560: „Neutral and Cationic Zinc Complexes with N- and S-Donor-Functionalized Cyclopentadienyl Ligands“.
- [2] M. A. Chilleck, T. Braun, R. Herrmann, B. Braun, *Organometallics* **2013**, 32, 1067–1074: „Zinc Complexes with the N-Donor-Functionalized Cyclopentadienyl Ligand $C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2$ “.
- [3] M. A. Chilleck, T. Braun, B. Braun, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12902–12905: „Cationic Cyclopentadienyl Zinc Complexes with Slipped Triple-Decker and Half-Sandwich Structures“.

Vorträge

- [1] M. A. Chilleck, T. Braun*: „Lewis Acidic Zinc Complexes“, 3. Berliner Chemie Symposium, Berlin, **2014**.
- [2] M. A. Chilleck, T. Braun*: „Lewis Acidic Cyclopentadienyl Zinc Complexes“, 9. Koordinationschemie-Treffen, Bayreuth, **2013**.

Posterbeiträge

- [1] M. A. Chilleck, T. Braun*: „Lewis Acidic Cyclopentadienyl Zinc Complexes“, 27. Tag der Chemie, Berlin, **2012**.
- [2] M. A. Chilleck, T. Braun*: „Lewis Acidic Cyclopentadienyl Zinc Complexes“, 2. Berliner Chemie Symposium, Berlin, **2012**.

Im Zeitraum, in dem die Dissertation angefertigt wurde, sind folgende weitere Publikationen entstanden:

- [1] S. Mebs, M. A. Chilleck, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *591*, 1–4: „Geometry versus topology: Combined AIM, ELI-D, and ASF analysis of weak intramolecular interactions“.
- [2] J. Voigt, M. A. Chilleck, T. Braun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4052–4058: „Activation of Si–Si and Si–H bonds at Pt: a catalytic hydrogenolysis of silicon–silicon bonds“.
- [3] S. Mebs, M. A. Chilleck, S. Grabowsky, T. Braun, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11647–11661: „Hapticity Uncovered: Real-Space Bonding Indicators for Zincocene Chemistry“.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Gliederung der Arbeit	7
1.3	Literatur	8
2	Kationische Pentamethylcyclopentadienyl-Zinkverbindungen	11
2.1	Theoretischer Hintergrund	11
2.1.1	Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen	11
2.1.2	Koordinationsmodi von Cyclopentadienylliganden	15
2.1.3	Kationische Cyclopentadienyl-Zinkkomplexe	17
2.2	Zielsetzung	20
2.3	Ergebnisse und Diskussion	21
2.3.1	Synthese des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (11) . .	21
2.3.2	Reaktivität von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (11) gegenüber mono- dentaten neutralen Ligandvorläufern	29
2.3.3	Synthese kationischer Cp^* -Zinkkomplexe mit bidentaten Neutral- liganden	33
2.3.4	Reaktionen von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (11) mit Nickelocenen . . .	38
2.3.5	Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierungen an $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (11)	42
2.4	Fazit	48
2.5	Experimenteller Teil	49
2.5.1	Allgemeine Angaben	49
2.5.2	Instrumentelle Analytik	50
2.5.3	Synthesen	52
2.6	Literatur	61
3	Zinkkomplexe donorfunktionalisierter Cyclopentadienylliganden	65
3.1	Theoretischer Hintergrund	65
3.1.1	Donorfunktionalisierte Cyclopentadienylliganden	65
3.1.2	Zinkkomplexe mit donorfunktionalisierten Cp -Liganden	67

3.2	Zielsetzung	70
3.3	Ergebnisse und Diskussion	71
3.3.1	Synthese donorfunktionalisierter Cp-Ligandvorläufer	71
3.3.2	Synthese von Zinkkomplexen des Cp ^{2N} -Liganden	73
3.3.3	Synthese von Zinkkomplexen des Cp ^{3N} -Liganden	91
3.3.4	Synthese eines Zinkkomplexes des Cp ^{tmeda} -Liganden	102
3.3.5	Synthese eines Zinkkomplexes des Cp ^{2S} -Liganden	106
3.3.6	Synthese kationischer donorfunktionalisierter Cp-Zinkkomplexe .	110
3.4	Fazit	116
3.5	Experimenteller Teil	117
3.5.1	Allgemeine Angaben	117
3.5.2	Instrumentelle Analytik	117
3.5.3	Synthesen	120
3.6	Literatur	135
4	Zinkkatalysierte Hydroaminierungsreaktionen	137
4.1	Theoretischer Hintergrund	137
4.1.1	Grundlagen der Hydroaminierungsreaktion	137
4.1.2	Durch Zinkverbindungen katalysierte Hydroaminierungsreaktionen	139
4.1.3	Mechanismus der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion . .	143
4.2	Zielsetzung	146
4.3	Ergebnisse und Diskussion	147
4.3.1	[Zn ₂ Cp* ₃] ⁺ [BAR ^F ₄] ⁻ (11) als Präkatalysator der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion	147
4.3.2	Substratspektrum von [Zn ₂ Cp* ₃] ⁺ [BAR ^F ₄] ⁻ (11)	152
4.3.3	Untersuchungen zur katalytisch aktiven Spezies	156
4.3.4	Synthese kationischer Modellverbindungen	162
4.3.5	Vergleich der verschiedenen Zinkkomplexe in der Hydroaminie- rungsreaktion	166
4.4	Fazit	172
4.5	Experimenteller Teil	173
4.5.1	Allgemeine Angaben	173
4.5.2	Instrumentelle Analytik	174
4.5.3	Synthesen	176
4.6	Literatur	195
5	Zusammenfassung	197

6	Anhang	207
6.1	Abkürzungsverzeichnis	207
6.2	Angaben zu den DFT-Rechnungen	210
6.3	Details zu den Röntgenkristallstrukturanalysen	212
6.4	Erklärung über die eingesetzten Hilfsmittel	227
6.5	Aufstellung veröffentlichter wissenschaftlicher Schriften	228

1 Allgemeine Einleitung

1.1 Einleitung

Zahlreiche Synthesereaktionen basieren auf der Verwendung von Zinkverbindungen. Obwohl Zinkverbindungen meist in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, existiert mittlerweile auch eine Vielzahl von Umsetzungen unter Einsatz katalytischer Mengen.^[1] Zinkreagenzien können verschiedene Funktionen erfüllen. So wird metallisches Zink als Reduktionsmittel verwendet.^[2] Zinkorganyle, d.h. Verbindungen mit einer Zink-Kohlenstoff-Bindung, können gegenüber Elektrophilen unter Übertragung des Organylrestes reagieren.^[3–5] Eine besonders große Bedeutung kommt dem Einsatz von Zinkverbindungen als Lewis-Säuren zu. Im Folgenden werden zunächst Organylierungsreaktionen unter Verwendung stöchiometrischer Mengen von Organozinkverbindungen erläutert. Anschließend wird die Rolle von Zinkverbindungen als Lewis-Säuren in Synthesereaktionen sowie in biologischen Systemen erörtert. Der Fokus liegt hierbei auf Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen unter Verwendung katalytischer Mengen von Zinkverbindungen.

Zinkorganyle werden seit langer Zeit in der organischen Synthese als Reagenzien zum Transfer organischer Gruppen eingesetzt.^[3–5] Dabei werden vor allem Diorganozinkverbindungen ZnR_2 (R = Organylrest) und Organozinkhalogenide RZnX (X = Halogenatom) verwendet. Zwar weisen Organozinkverbindungen verglichen mit Lithium- und Magnesiumorganyle eine deutlich geringere Reaktivität auf, was sich auf einen hohen kovalenten Bindungsanteil der Zink-Kohlenstoff-Bindung zurückführen lässt,^[3] jedoch bieten sie den Vorteil, dass sie zu selektiveren Reaktionen führen und eine Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen tolerieren. Aufgrund der relativ geringen Reaktivität von Zinkorganyle ist die direkte Addition des Organylrestes an Elektrophile auf wenige Reaktionstypen wie die Reformatsky-Reaktion^[6] oder die Simmons-Smith-Cyclopropanierung^[7] beschränkt. Große synthetische Bedeutung erlangten in den vergangenen Jahrzehnten Reaktionen von Organozinkverbindungen unter Zusatz stöchiometrischer oder katalytischer Mengen von Übergangsmetallverbindungen. In diesen Umsetzungen erfolgt eine Transmetallierungsreaktion zwischen dem Zinkorganyl und dem Übergangsmetallkomplex, was mit einer erheblichen Reaktivitätssteigerung verbunden ist. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Knochel-Cuprate mit der Formel $\text{RCu}(\text{CN})\text{ZnX}$ zu nennen, die ausgehend von

Organozinkhalogeniden $RZnX$ und der Kupfer(I)-Verbindung $CuCN \cdot 2 LiCl$ hergestellt werden können.^[4] Knochel-Cuprate werden beispielsweise zur 1,2- oder 1,4-Addition des organischen Restes R an Carbonylverbindungen bzw. α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen eingesetzt. Auch die Negishi-Kreuzkupplungsreaktion beruht auf einer Transmetallierungsreaktion eines Organozinkreagenzes mit einem Palladium- oder Nickelkomplex.^[8] Die Palladium- oder Nickelverbindung wird dabei in katalytischen Mengen eingesetzt, während stöchiometrische Mengen des Zinkreagenzes verwendet werden.

Ein weiteres sehr bedeutendes Anwendungsgebiet von Zinkverbindungen resultiert aus den Lewis-aciden Eigenschaften des Zink(II)-Ions. Der Einsatz von Zinkreagenzien in Lewis-Säure-vermittelten Reaktionen ist weit verbreitet, wobei stöchiometrische oder katalytische Mengen der Zinkverbindungen verwendet werden.^[1] Zwar werden meist einfache Zinksalze wie Zinkchlorid oder Zinktriflat genutzt, jedoch existiert mittlerweile auch eine große Zahl von Verfahren, in denen Komplexverbindungen des Zinks zum Einsatz kommen. Durch Verwendung chiraler Liganden wurden stereoselektive Reaktionen erzielt.^[1] Im Folgenden werden einige durch Lewis-acide Zinkverbindungen katalysierte Reaktionen exemplarisch diskutiert.

Eine herausragende Stellung nehmen Zinkverbindungen im Bereich der Synthese von Polycarbonaten durch Copolymerisation von Kohlendioxid mit Epoxiden ein, da Zinkkomplexe zu den aktivsten Katalysatoren dieser Polymerisationsreaktion gehören.^[9] Bei den verwendeten Zinkkomplexen handelt es sich meist um Zinkalkoxide oder Zinkcarboxylate. Es zeigte sich, dass die katalytische Aktivität der Zinkverbindungen durch die Wahl der Liganden stark beeinflusst wird.

Eine bemerkenswerte zinkkatalysierte Reaktion stellt die Addition der C-H-Bindung terminaler Alkine an ungesättigte Verbindungen wie Aldehyde oder Nitrone dar.^[10] Diese Umsetzung, die durch Zinktriflat in Gegenwart eines Amins katalysiert wird, beruht vermutlich auf der intermediären Bildung eines Zinkacetylids. Die Deprotonierung des Alkins wird durch eine Wechselwirkung der Dreifachbindung mit dem Lewis-aciden Zinkatom begünstigt.

Aldolreaktionen, denen in der Herstellung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eine große Bedeutung zukommt, können ebenfalls durch Zinkverbindungen katalysiert werden. Trost *et al.* synthetisierten den dinuklearen Zinkkomplex **1**, der die in Abb. 1.1 gezeigte Struktur besitzt.^[11] Da Verbindung **1** aufgrund des chiralen Liganden eine hohe Enantiomerenreinheit aufweist, katalysiert **1** die Aldoladdition von Ketonen an verschiedene Aldehyde mit hohen Enantioselektivitäten. In Abb. 1.1 ist ein Vorschlag für den Mechanismus dieser Reaktion unter Beteiligung beider Zinkzentren des dinuklearen Komplexes gezeigt. Zunächst reagiert Komplex **1** mit dem Keton unter Eliminierung von Ethan und Bildung des entsprechenden Enolats. Die Rolle des zweiten Zinkzentrums besteht vermutlich darin, durch Wechselwirkung mit dem Aldehyd dessen Elektrophilie so

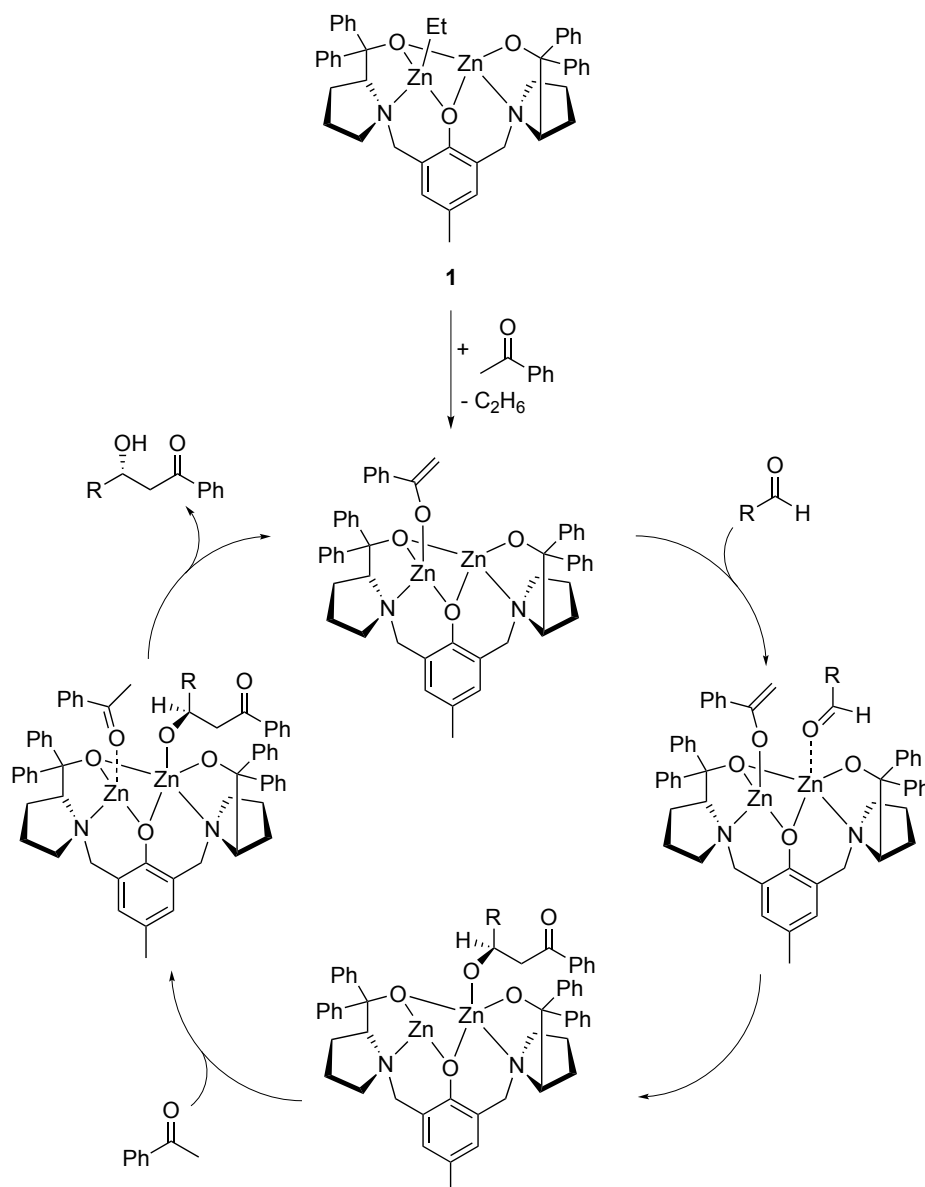


Abbildung 1.1: Vermuteter Mechanismus der durch Komplex **1** katalysierten Aldoladdition.^[11]

weit zu erhöhen, dass ein Angriff des an das benachbarte Zinkatom koordinierten Enolats erfolgt.^[11]

Auch die katalytische Aktivität zinkhaltiger Enzyme wird entscheidend durch die Lewis-Acidität des Zink(II)-Ions bestimmt.^[12] Vorteilhafte Eigenschaften von Zink in biologischen Systemen liegen in der besonders hohen Stabilität der Oxidationsstufe +II sowie der Flexibilität von Zinkionen bezüglich der Koordinationszahl, der Koordinationsgeometrie und der Art der Donoratome. Es sind etwa 300 verschiedene zinkhaltige Enzyme bekannt, die eine Vielzahl unterschiedlicher Funktionen erfüllen.^[12b] Zu diesen Enzymen zählen u. a. bestimmte Peptidasen (Proteasen), Phosphatasen, die Carboanhydrase und die Alkoholdehydrogenase. Das in zinkhaltigen Enzymen am weitesten verbreitete

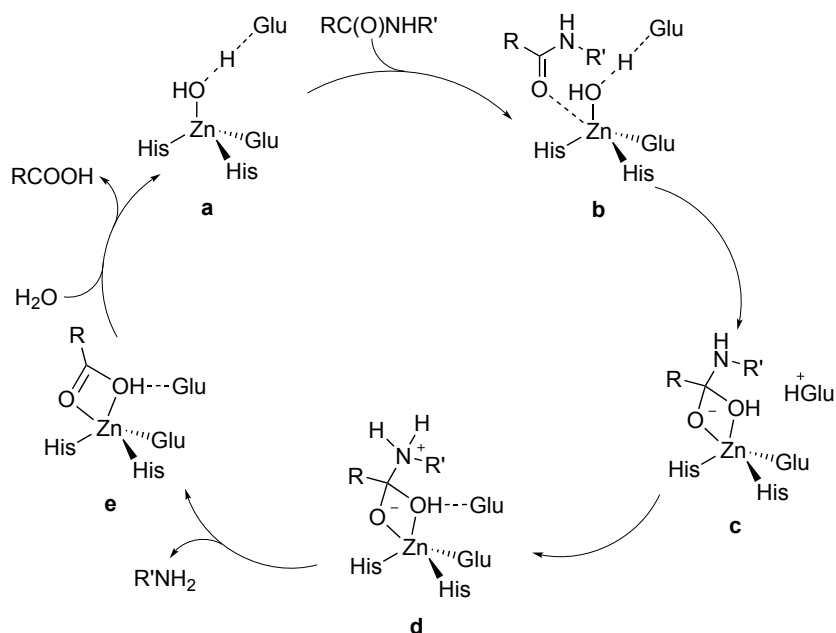


Abbildung 1.2: Möglicher Mechanismus für die Spaltung einer Peptidbindung durch Thermolysin.^[12b]

Strukturmotiv ist ein Zinkzentralatom, das von drei Aminosäureresten (Histidin, Glutamat, Aspartat oder Cystein) sowie von einem Aqua- oder Hydroxidoliganden koordiniert ist.^[12] Als wichtigstes Funktionsprinzip zinkbasierter Enzyme wird die durch das Lewis-acide Zinkatom begünstigte Deprotonierung des Aqualiganden unter Erzeugung eines nukleophilen Hydroxidoliganden angesehen. Im Folgenden wird beispielhaft die Funktionsweise des katalytisch aktiven Zinkzentrums in der Protease Thermolysin erläutert, welche die Spaltung von Peptidbindungen innerhalb eines Proteins katalysiert (Endopeptidase). Für dieses Enzym wurde ein Mechanismus vorgeschlagen (Abb. 1.2), in welchem das zentrale Zinkatom zwei Aufgaben erfüllt.^[12] Erstens erleichtert das Zinkatom die Deprotonierung des Aqualiganden, wobei das Proton reversibel auf einen Glutamatrest übertragen wird (**a**). Zweitens begünstigt das Zinkatom durch Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom der Peptidbindung einen nukleophilen Angriff des Hydroxidoliganden am Kohlenstoffatom der Carbonylbindung (**b** und **c**). Durch Protonierung des Stickstoffatoms erfolgt die Spaltung der Peptidbindung (**d** und **e**).

Ein wichtiges Ziel ist die Synthese von Zinkverbindungen, die eine gesteigerte Aktivität in durch Lewis-Säuren katalysierten Reaktionen zeigen. Es ist zu erwarten, dass kationische Zinkkomplexe verglichen mit neutralen Zinkverbindungen eine erhöhte Lewis-Acidität aufweisen. Von besonderem Interesse sind hierbei kationische Zinkorganyle. Zunächst soll definiert werden, welche Kriterien in dieser Arbeit für das Vorliegen eines kationischen Zinkorganyls gelten. Kationische Zinkorganyle sind ionische Komplexverbindungen, in denen mindestens eine Zink-Kohlenstoff-Bindung zu einem organischen Liganden

vorhanden sein muss. Im Unterschied zu anionischen Zinkaten ist in kationischen Zinkorganylen das Zinkatom Bestandteil des Kations. Zwischen Kationen und Anionen dürfen keine kovalenten Bindungen bestehen. Auch in kondensierter Phase (d. h. in Lösung und im Festkörper) liegen vorwiegend elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen vor.¹ Insbesondere darf keine Koordination des Anions an das Zinkzentralatom erfolgen. Daher ist für die Synthese kationischer Zinkorganyle die Verwendung schwach koordinierender Gegenionen unerlässlich.^[13]

In den vergangenen Jahren wurden mehrere Katalysereaktionen beschrieben, für die eine Beteiligung kationischer Zinkorganyle diskutiert wurde.^[14–16] Diese kationischen Verbindungen, die als Katalysator oder Präkatalysator dienen, werden entweder vor der eigentlichen Katalysereaktion isoliert oder *in situ* erzeugt. Am häufigsten wurden bisher Polymerisations-^[15] sowie Hydroaminierungsreaktionen^[14,16] durch kationische Zinkorganyle katalysiert. Für all diese Reaktionen liegen jedoch keine oder nur unzureichende Kenntnisse über die Struktur der katalytisch aktiven Spezies und über den Reaktionsmechanismus der Katalysereaktion vor.

Trotz des großen Interesses an kationischen Zinkorganylen wurde bisher nur eine relativ kleine Anzahl isolierter und strukturell charakterisierter kationischer Zinkorganyle beschrieben.^[14,15,17,18] Zudem sind Zinkorganyle bekannt, für die in der Festkörperstruktur eine Koordination des Anions an das Zinkatom beobachtet wird, während in Lösung vermutlich separierte Ionen vorliegen.^[19]

Zu den ersten strukturell definierten kationischen Zinkorganylen gehörten solvensstabilisierte Alkylzinkkationen, die exemplarisch diskutiert werden. Diethylzink reagiert mit Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) in Diethylether zu dem kationischen, etherstabilisierten Komplex $[\text{ZnEt}(\text{OEt}_2)_3]^+[\text{BEt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**2**) (Abb. 1.3).^[18f] In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wird dagegen kein kationisches Produkt erhalten. So reagiert ZnEt_2 mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol unter Austausch der Ethyl- und C_6F_5 -Gruppen zu $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ und einer Mischung verschiedener Borane (Abb. 1.3).

Unter Verwendung von α -Diketiminliganden gelang die Synthese kationischer Zinkorganyle, in denen die Koordinationszahl des Zinkatoms lediglich drei beträgt. In Abb. 1.4 ist beispielhaft das Kation der Komplexe $[\text{ZnMe}\{((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\}]^+[\text{WCA}]^-$ (**3a**: $\text{WCA} = \text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, **3b**: $\text{WCA} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) abgebildet.^[15a] Während Komplex **3a** durch Reaktion von $[\text{ZnMe}_2\{((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\}]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ synthetisiert wurde, ist **3b** durch Umsetzung von ZnMe_2 mit $[\text{H}((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ zugänglich. Die Verbindungen **3a** und **3b** wurden in der Polymerisation von Epoxiden und ϵ -Caprolacton eingesetzt.

¹ In der Festkörperstruktur kationischer Zinkorganyle können dennoch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einzelnen Atomen der Kationen und Anionen auftreten.

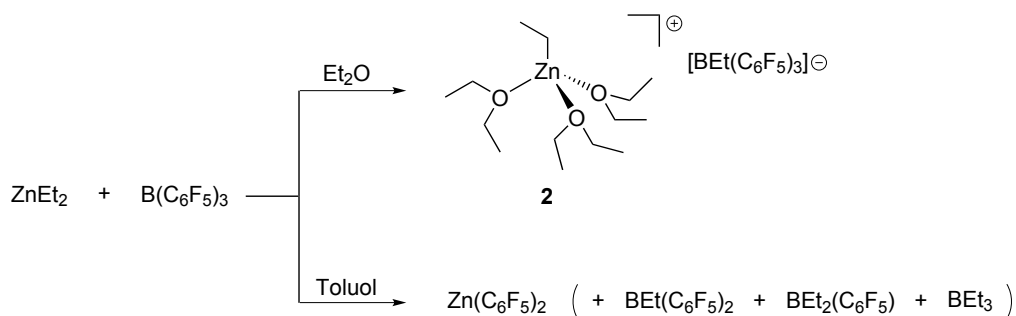


Abbildung 1.3: Reaktion von ZnEt_2 mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Diethylether oder Toluol.^[18f]

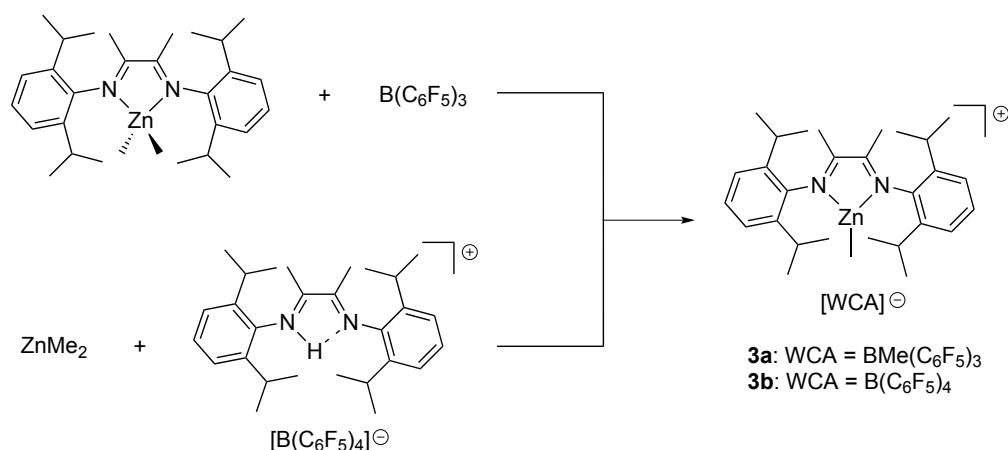


Abbildung 1.4: Bildung von $[\text{ZnMe}\{((2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\}]^+[\text{WCA}]^-$ (**3a**: $\text{WCA} = \text{BMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, **3b**: $\text{WCA} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$).^[15a]

Anhand der in der Literatur publizierten kationischen Zinkorganylen ist erkennbar, dass die Isolierung „nackter“ Alkylzinkkationen $[\text{ZnR}]^+$ ($\text{R} = \text{Alkylrest}$), die keine Wechselwirkungen mit neutralen (Solvens-)Molekülen oder mit dem Gegenion eingehen, bisher nicht möglich war. Die Synthese von hochelektrophilen, strukturell definierten kationischen Zinkorganylen stellt eine große Herausforderung dar.

1.2 Gliederung der Arbeit

Strukturell definierte kationische Zinkorganyle sind sowohl hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse als auch ihrer Reaktivität als Lewis-acide Verbindungen von Interesse. Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und strukturelle Charakterisierung kationischer Zinkorganyle. Diese können einerseits als Strukturmodell für kationische Zinkverbindungen dienen, die in Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen als Intermediate vermutet werden. Andererseits können die kationischen Zinkverbindungen möglicherweise selbst als strukturell definierte Katalysatoren in der Lewis-Säure-Katalyse Anwendung finden. Dadurch könnte es möglich sein, Einblicke in den Mechanismus dieser Reaktionen zu erhalten.

In Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit werden die Synthese und Reaktivität kationischer Pentamethylcyclopentadienyl-Zinkkomplexe beschrieben. Die Synthese neutraler und kationischer Zinkkomplexe mit donorfunktionalisierten Cyclopentadienylliganden ist Gegenstand von Kapitel 3. Der Einsatz der in dieser Arbeit vorgestellten Zinkverbindungen als Lewis-acide Katalysatoren in intermolekularen Hydroaminierungsreaktionen wird in Kapitel 4 diskutiert.

1.3 Literatur

- [1] (a) S. Enthaler, *ACS Catal.* **2013**, 3, 150–158; (b) X.-F. Wu, H. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3141–3160.
- [2] *Organikum*, 23. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2009**, S. 572–597.
- [3] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, Deutschland, **2008**, S. 72–76.
- [4] P. Knochel, J. J. Almerna Perea, P. Jones, *Tetrahedron* **1998**, 54, 8275–8319.
- [5] P. Knochel, N. Millot, A. L. Rodriguez, C. E. Tucker, *Org. React.* **2001**, 58, 417–731.
- [6] (a) A. Fürstner, *Synthesis* **1989**, 571–590; (b) R. Ocampo, W. R. Dolbier, *Tetrahedron* **2004**, 60, 9325–9374.
- [7] (a) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, 20, 1–131; (b) A. B. Charette, A. Beauchemin, *Org. React.* **2001**, 58, 1–415.
- [8] E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340–348.
- [9] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6784–6806, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618–6639.
- [10] D. E. Frantz, R. Fässler, C. S. Tomooka, E. M. Carreira, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 373–381.
- [11] B. M. Trost, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12003–12004.
- [12] (a) H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2006**, S. 397–431; (b) G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 699–767.
- [13] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116–2142, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066–2090.
- [14] R. J. Wehmschulte, L. Wojtas, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11300–11302.
- [15] (a) M. D. Hannant, M. Schormann, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4071–4073; (b) D. A. Walker, T. J. Woodman, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2003**, 22, 797–803; (c) Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, 23, 3296–3302; (d) C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, 28, 1282–1285; (e) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8225–8229, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8101–8105; (f) C. Romain, V. Rosa, C. Fliedel, F. Bier, F. Hild, R. Welter, S. Dagorne, T. Avilés, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 3377–3379.
- [16] (a) J.-W. Pissarek, D. Schlesiger, P. W. Roesky, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2081–2085; (b) A. Lühl, H. P. Nayek, S. Blechert, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8280–8282; (c) A. Lühl, L. Hartenstein, S. Blechert, P. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, 31, 7109–7116.
- [17] K. Freitag, H. Banh, C. Ganesamoorthy, C. Gemel, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10540–10544.

- [18] (a) R. M. Fabicon, A. D. Pajerski, H. G. Richey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6680–6681; (b) H. Tang, M. Parvez, H. G. Richey, *Organometallics* **2000**, *19*, 4810–4819; (c) R. M. Fabicon, H. G. Richey, *Organometallics* **2001**, *20*, 4018–4023; (d) M. Haufe, R. D. Köhn, R. Weimann, G. Seifert, D. Zeigan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 121–129; (e) M. Haufe, R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, A. C. Filippou, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 263–266; (f) D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 3772–3776; (g) M. D. Hannant, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1683–1691; (h) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8404–8406; (i) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3861–3869; (j) H. Sun, J. S. Ritch, P. G. Hayes, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8063–8072.
- [19] E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2349–2356.

2 Kationische Pentamethylcyclopentadienyl- Zinkverbindungen

2.1 Theoretischer Hintergrund

2.1.1 Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen

Eine wichtige Verbindungsklasse in der metallorganischen Chemie sind die Komplexe des Cyclopentadienylliganden (Cp) und seiner zahlreichen Derivate.^[1] So sind für fast alle Metalle des Periodensystems Komplexe mit dem Cp-Liganden bekannt.^[1] Die große strukturelle Vielfalt an Cp-Derivaten wird u. a. durch Variation der Substituenten am Cp-Ring erreicht. Von besonderer Bedeutung ist der pentamethylsubstituierte Cp*-Ligand (C₅Me₅).

Cyclopentadienylliganden zeichnen sich durch eine relativ starke Bindung an Übergangsmetalle aus.^[1] Als anionische Liganden üben Cp-Liganden einen elektronendonierenden Einfluss auf das Metallatom aus, der durch Alkylsubstituenten am Cp-Ring, z. B. im Cp*-Liganden, verstärkt wird. Bei substituierten Cp-Liganden ist außerdem die Stabilisierung von Komplexen durch sterische Abschirmung des Metallzentrums bedeutend. In den meisten Fällen weisen Cp-Liganden an Übergangsmetallzentren einen η^5 -Bindungsmodus mit (nahezu) symmetrischer Anbindung an das Metallatom auf. Im Unterschied dazu ist die Anbindung an Hauptgruppenmetallatome sehr viel variabler.^[2] Häufig werden für Hauptgruppenmetalle geringere Haptizitäten beobachtet, und Veränderungen in der Koordinationssphäre des Zentralmetalls können zu Haptizitätswechseln des Cp-Liganden führen. Außerdem stellen Cp-Liganden im Fall von Hauptgruppenmetallen häufiger Abgangsgruppen dar. Zink nimmt bezüglich seiner Eigenschaften eine Stellung zwischen Haupt- und Nebengruppenmetallen ein, weshalb bemerkenswerte Bindungsmodi von Cp-Liganden an Zink beobachtet werden. Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen zeigen eine

¹ Im Folgenden wird die Abkürzung „Cp“ sowohl für den unsubstituierten Cyclopentadienylliganden C₅H₅ als auch für den Cyclopentadienylring in substituierten Cyclopentadienylderivaten verwendet.

große Variabilität in den Haptizitäten der Cp-Liganden. Die Schwierigkeit der Bestimmung der Haptizität in Cp-Zinkkomplexen wird im folgenden Abschnitt 2.1.2 diskutiert.

Die Synthese der Stammverbindung Dicyclopentadienylzink ($[\text{ZnCp}_2]$) wurde bereits im Jahr 1959 publiziert.^[3] Wie später bekannt wurde, weist diese Verbindung im Festkörper keine ferrocenähnliche Sandwichstruktur, sondern eine polymere Kettenstruktur auf.^[4] Jedes Zinkatom wird durch einen terminalen Cp-Liganden sowie durch zwei verbrückende Cp-Liganden koordiniert. Durch einen unsymmetrischen Koordinationsmodus ist die Haptizität aller Cp-Ringe im Vergleich zu einem η^5 -Bindungsmodus verringert und kann mit η^1 oder η^2 angegeben werden.

Im Gegensatz zur polymeren Festkörperstruktur von $[\text{ZnCp}_2]$ ist Decamethylzinkocen ($[\text{ZnCp}^*_2]$; **4**) im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase monomer.^[5] Mittels Gasphasen-Elektronendiffraktometrie sowie Röntgenkristallstrukturanalyse wurde ermittelt, dass $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) eine *Slipped-Sandwich*-Struktur einnimmt. Dies bedeutet, dass einer der Cp*-Liganden η^5 - und der andere η^1 -gebunden ist (Abb. 2.1). Bisher sind nur wenige Metallocenverbindungen bekannt, die eine solche *Slipped-Sandwich*-Struktur besitzen, wie z. B. einige Beryllocene.^[6] Außerdem nehmen weitere Zinkocenderivate, die substituierte Cp-Liganden aufweisen, eine ähnliche *Slipped-Sandwich*-Struktur ein.^[5a,5c,7,8] Es wird vermutet, dass auch $[\text{ZnCp}_2]$ in der Lösung und in der Gasphase eine solche Struktur besitzt.^[9] Bemerkenswert an der Struktur von Komplex **4** ist, dass die beiden Cp*-Ringe fast parallel zueinander angeordnet sind. Dies bedeutet, dass der Winkel, den das Zinkatom, das zinkkoordinierte Ringkohlenstoffatom des η^1 -gebundenen Cp*-Liganden und der Ringzentroid dieses Cp*-Rings miteinander einschließen, annähernd 90° beträgt.^[5] Die damit verbundene Abweichung von einer tetraedrischen Bindungsgeometrie am zinkkoordinierten Kohlenstoffatom kann als Indiz für eine Beteiligung der π -Elektronendichte des Cp-Rings an der Zn-C(η^1)-Bindung betrachtet werden (siehe dazu auch Abschnitt 2.1.2). Die *Slipped-Sandwich*-Struktur von Komplex **4** unterliegt in Lösung schnellen dynamischen Prozessen, sodass in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren alle zehn Methylgruppen äquivalent erscheinen.^[5,10]

Die gebräuchliche Syntheseroute, um $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) sowie weitere Zinkocenderivate mit substituierten Cp-Liganden herzustellen, besteht in der Salzmetathese der entsprechenden Alkalimetallcyclopentadienide mit Zinkchlorid (Abb. 2.1).^[5a,5b,11] Ausgehend von Komplex **4** sind durch Umsetzung entweder mit ZnR_2 ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) oder mit einem anderen Zinkocenderivat $[\text{ZnCp}'_2]$ ($\text{Cp}' = \text{substituierter Cp-Ligand}$) Halbsandwichkomplexe der Form $[\text{ZnRCp}^*]$ (Abb. 2.1) bzw. Zinkocenderivate mit zwei verschiedenen Cp-Ringen der Form $[\text{ZnCp}'\text{Cp}^*]$ zugänglich.^[7,12]

Besonderes Interesse erlangte in den vergangenen Jahren das Dizinkocen $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**), welches als neuartiges Bindungsmotiv eine direkte Zink-Zink-Bindung aufweist (Abb. 2.2).^[11,13] Komplex **5** wurde im Jahr 2004 durch Carmona *et al.* veröffentlicht

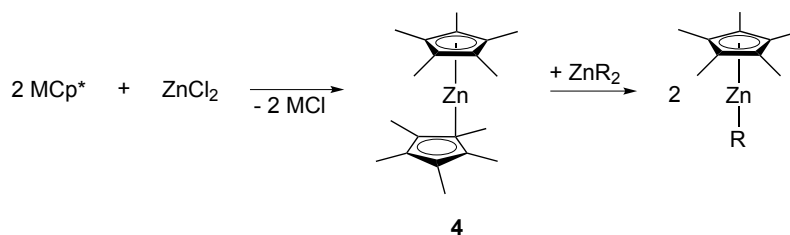


Abbildung 2.1: Bildung von [ZnCp*₂] (**4**) und Reaktion zu Halbsandwichkomplexen [ZnRCp*]; R = Alkyl, Aryl; M = Li, Na, K.^[5a,5b,11,12]

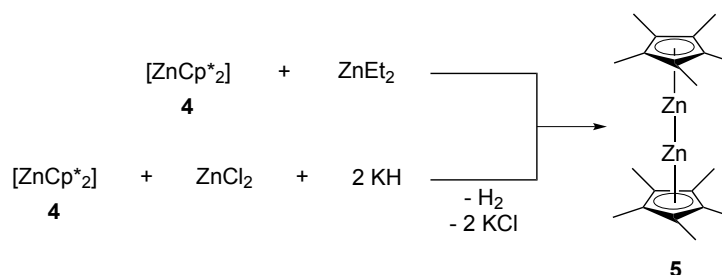


Abbildung 2.2: Synthese und Struktur von [Zn₂Cp*₂] (**5**).^[13]

und war die erste bekannte molekulare Verbindung mit einer Zink-Zink-Bindung. Außergewöhnlich an Komplex **5** ist zudem, dass die Zinkatome in der Oxidationsstufe +I vorliegen. [Zn₂Cp*₂] (**5**) kann ausgehend von [ZnCp*₂] (**4**) durch Umsetzung mit ZnEt₂ oder Kaliumhydrid als Reduktionsmittel synthetisiert werden (Abb. 2.2). Ob in der Reaktion von [ZnCp*₂] (**4**) mit ZnEt₂ als Hauptprodukt der Halbsandwichkomplex [ZnEtCp*] oder das Dizinkocen **5** gebildet wird, lässt sich über die Wahl der Reaktionsbedingungen beeinflussen.^[11,13]

An [Zn₂Cp*₂] (**5**) wurden zahlreiche Reaktivitätsstudien durchgeführt, von denen nur einige exemplarisch genannt werden sollen. Einerseits kann das Dizinkocen **5** unter Spaltung der Zink-Zink-Bindung reagieren, wobei eine Disproportionierung zu Zn(0) und Zn(II) eintritt.^[13] Andererseits sind aber auch Reaktionen unter Erhalt der Zink-Zink-Bindung möglich. So reagiert **5** mit dem β -Diketimin ((Mes)N(Me)C)₂CH₂ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) unter Eliminierung von Pentamethylcyclopentadien (HCp*) zur Dizinkverbindung [Zn₂{((Mes)N(Me)C)₂CH₂}₂] (**6**) (Abb. 2.3).^[14] Mit der starken Lewis-Base 4-Dimethylaminopyridin (dmap) tritt dagegen eine geminale Koordination von zwei Molekülen dmap an Komplex **5** auf, was zur Bildung von [Cp*ZnZn(dmap)₂Cp*] (**7**) führt (Abb. 2.3).^[15] Ausgehend von [ZnCp*₂] (**4**) lässt sich ebenfalls eine Koordinationsverbindung mit dmap darstellen, die als [ZnCp*₂(dmap)] (**8**) identifiziert wurde (Abb. 2.3).^[15]

Von Bedeutung sind außerdem gemischtmetallische Verbindungen, die das {Cp*ZnZn}- oder das {Cp'Zn}-Strukturelement (Cp' = Cp, Cp*) enthalten. So wurden ausgehend von

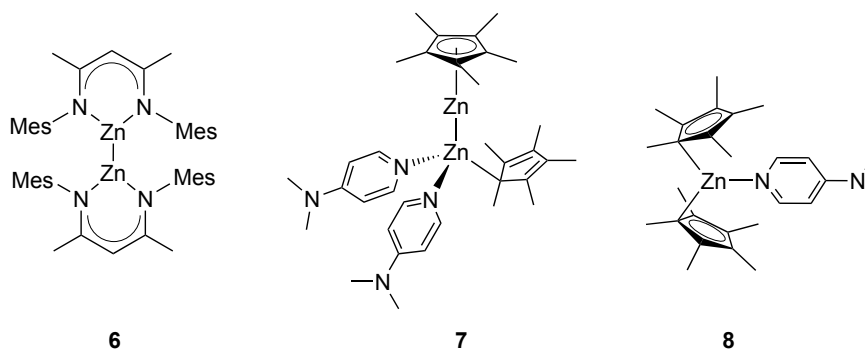


Abbildung 2.3: Die Dizinkverbindungen **6** und **7** sowie das Lewis-Säure-Base-Addukt **8**; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.^[14,15]

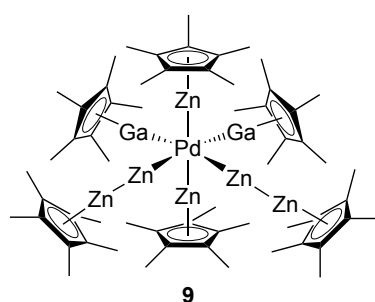


Abbildung 2.4: Palladium-Gallium-Zink-Komplex [Pd(GaCp*)₂(ZnCp*)₂(ZnZnCp*)₂] (**9**).^[16c]

den Komplexen [Zn₂Cp*₂] (**5**) und [ZnCp*₂] (**4**) zahlreiche gemischtmetallische Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen synthetisiert.^[16] Diese werden entweder als gemischtmetallische Clusterverbindungen oder als Koordinationsverbindungen mit {Cp*ZnZn} oder {Cp*Zn} als Liganden eines Übergangsmetallatoms aufgefasst. Als Beispiel ist in Abb. 2.4 die Palladiumverbindung [Pd(GaCp*)₂(ZnCp*)₂(ZnZnCp*)₂] (**9**) mit einem oktaedrisch koordinierten Palladiumzentralatom dargestellt.^[16c] Verbindung **9** entsteht in der Reaktion von [Pd(GaCp*)₄] mit Komplex **5**.

Ein weiterer, bereits seit längerer Zeit bekannter Vertreter dieser Verbindungsklasse ist die Clusterverbindung [Zn₄Ni₂Cp₆] (**10**) (Abb. 2.5).^[16a] In Verbindung **10** bilden die Zink- und Nickelatome einen oktaedrischen Metallcluster, wobei jedes der Metallatome durch einen η⁵-gebundenen Cp-Liganden koordiniert wird. Verbindung **10** wird in der Reaktion von [ZnCp₂] mit [Ni(COD)₂] (COD = 1,5-Cyclooctadien) erhalten.^[16a]

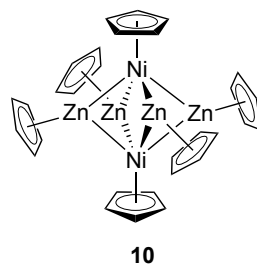


Abbildung 2.5: Zink-Nickel-Clusterverbindung $[\text{Zn}_4\text{Ni}_2\text{Cp}_6]$ (**10**).^[16a]

2.1.2 Koordinationsmodi von Cyclopentadienylliganden

In Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen können zahlreiche verschiedene Koordinationsmodi der Cp-Liganden auftreten. Im Folgenden wird die Bestimmung der Haptizität in diesen Verbindungen diskutiert. Schwierigkeiten in der Zuordnung von Haptizitäten zeigen sich darin, dass in der Literatur keine eindeutige Definition für Haptizität existiert. So wurde in der Vergangenheit bei der Bestimmung von Haptizitäten uneinheitlich vorgegangen. In vielen Fällen wurden in der Literatur Abstände von Zinkatomen zu Ringkohlenstoffatomen bis etwa 2.5 Å als bindend angesehen, sodass solche Kontakte in die Berechnung der Haptizität einbezogen wurden.^[4] Im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit werden entsprechend den Resultaten von DFT-Rechnungen an Cp-Zinkverbindungen nur Zink-Kohlenstoff-Abstände unterhalb von ca. 2.3 Å als bindend betrachtet (siehe Abschnitt 2.3.1, S. 23).^[17]

In Abb. 2.6 sind die verschiedenen Möglichkeiten der Anbindung eines Cp-Liganden an ein Zinkatom dargestellt.^[2b] Im Fall der $\eta^5(\pi)$ -Koordination (Abb. 2.6 a)) ist das Metallatom genau oberhalb der Ringmitte und damit des Ringzentroiden (C_g) angeordnet. Es liegt eine Delokalisierung der Elektronendichte des Cp-Rings vor, was sich in gleich langen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen des Cp-Rings äußert. Somit erfolgt die Koordination an das Metallatom unter Beteiligung der π -Orbitale des gesamten Cp-Rings. An der Bindung sind (zusätzlich zum leeren 4s-Orbital) die leeren 4p-Orbitale des Zinkatoms (mit entsprechender Symmetrie) beteiligt. Von einer Rückbindung der gefüllten 3d-Orbitale des Zinkatoms ist nicht auszugehen, da diese Orbitale energetisch nicht zugänglich sind. Ein qualitatives MO-Schema des $\{\eta^5\text{-CpZn}\}$ -Fragments ist der Literatur zu entnehmen.^[18] Der Cp-Ligand ist im Fall eines $\eta^5(\pi)$ -Koordinationsmodus als 6-Elektronen-Donorligand zu betrachten. Typischerweise nehmen die meisten Übergangsmetalle in ihren Cp-Komplexen einen solchen $\eta^5(\pi)$ -Koordinationsmodus ein.^[1]

Als anderes Extrem ist der in Abb. 2.6 e) dargestellte Fall der $\eta^1(\sigma)$ -Koordination zu betrachten. Das Zinkatom ist außerhalb des Umfangs des Cp-Rings (d. h. peripher) positioniert. Die Anbindung des Cp-Rings erfolgt über nur eines der Ringkohlenstoffatome

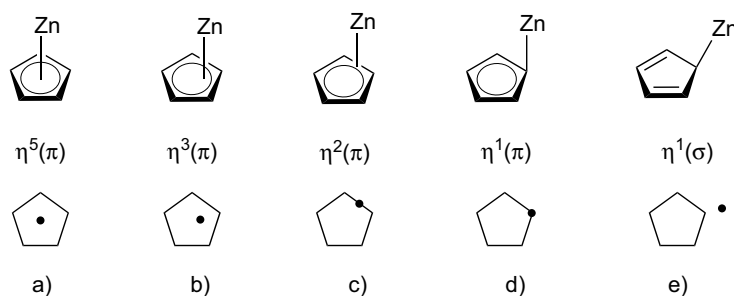


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung verschiedener Haptizitäten des Cp-Liganden im {ZnCp}-Fragment (oben)^[2b] und jeweils zugehörige Projektion der Position des Zinkatoms auf die Ringebene (unten; die Projektion der Position des Zinkatoms ist durch einen schwarzen Punkt symbolisiert)^[2c].

mittels eines freien Elektronenpaares des anionischen Cp-Liganden, weshalb der Cp-Ligand in diesem Fall nur als 2-Elektronen-Donorligand anzusehen ist. Die $\text{Zn-C}(\eta^1)$ -Bindung ist relativ kurz und es werden ihr hohe kovalente Bindungsanteile zugeschrieben. Der Cp-Ring bildet eine nichtaromatische Cyclopentadien-artige Struktur mit lokalisierten Doppel- und Einfachbindungen aus. Das an das Zinkatom gebundene Kohlenstoffatom ist sp^3 -hybridisiert, was zu einem $\text{Zn-C}(\eta^1)\text{-C}_g$ -Winkel von etwa 125° führt.

Während sich die zentrale $\eta^5(\pi)$ - und die periphere $\eta^1(\sigma)$ -Koordination einfach voneinander unterscheiden lassen, ist dies für Zwischenformen schwieriger. Ausgehend von der symmetrischen $\eta^5(\pi)$ -Koordination führt eine Verschiebung der Position des Zinkatoms entlang des Rings zu Verbindungen, in denen die Haptizität verringert ist (d. h. $\eta^4\text{--}\eta^2$) (Abb. 2.6 b/c)). Eine solche Verringerung der Haptizität kann sowohl elektronische als auch sterische Ursachen haben. Ein Maß für die Verschiebung des Metallatoms bezüglich der Position über der Ringmitte ist die *Ring Slippage*. Die *Ring Slippage* ist als Abstand zwischen dem Ringzentroiden und der vertikalen Projektion des Zinkatoms auf die Ringebene definiert.² Je größer die *Ring Slippage* ist, desto stärker ist das Zinkatom in eine periphere Position gerückt. Die Projektion der Position des Zinkatoms auf die Ebene des Cp-Rings ist in Abb. 2.6 für jede der abgebildeten Haptizitäten unterhalb der entsprechenden Strukturformel schematisch dargestellt.

Bei einem $\eta^1(\pi)$ -Bindungsmodus ist das Zinkatom in erster Näherung nur über eines der Ringkohlenstoffatome koordiniert (Abb. 2.6 d)). Das Zinkatom befindet sich im Gegensatz zur $\eta^1(\sigma)$ -Koordination direkt oberhalb des koordinierten Kohlenstoffatoms. Daraus ergibt sich ein $\text{Zn-C}(\eta^1)\text{-C}_g$ -Winkel von etwa 90° . Eine Beteiligung des π -Systems des gesamten Rings an der $\text{Zn-C}(\eta^1)$ -Bindung ist anzunehmen, auch wenn nur eines der Ringkohlenstoffatome direkt an das Zinkatom gebunden ist. Dieses Kohlenstoffatom

² Die vertikale Projektion des Zinkatoms auf die Ringebene ist der Schnittpunkt des Zinkatom-Ringebenen-Abstandsvektors mit der Ebene der kleinsten Fehlerquadrate der fünf Ringkohlenstoffatome.

ist näherungsweise als sp^2 -hybridisiert zu betrachten. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen im Cp-Ring sind in geringerem Maße alternierend als isolierte Einfach- und Doppelbindungen. Auch im Fall einer $\eta^1(\pi)$ -Bindung ist von einer Beteiligung der leeren 4p-Orbitale des Zinkatoms an der π -Bindung auszugehen. Eine schematische Darstellung der an σ - und π -Bindungen beteiligten Metall- und Cp-Orbitale im Fall von unsymmetrischer Koordination ($\eta^1-\eta^3$) wurde in der Literatur für Cadmium-Cp-Komplexe vorgenommen.^[19]

Die Bestimmung der Haptizitäten der Cp-Liganden von Zinkverbindungen in Lösung ist noch komplizierter als für die Festkörperstrukturen, da in Lösung zahlreiche dynamische Prozesse auftreten. Zu diesen gehören sigma- und haptotrope Umlagerungen des Metallatoms entlang des Cp-Rings, welche verglichen mit der NMR-Zeitskala schnell erfolgen können.^{3[20]}

2.1.3 Kationische Cyclopentadienyl-Zinkkomplexe

Wie bereits in Kap. 1 erwähnt wurde, ist bisher nur eine relativ geringe Anzahl strukturell definierter kationischer Zinkorganyle bekannt. Im Speziellen existieren nur sehr wenige Beispiele für solche Verbindungen, die einen Cyclopentadienylliganden aufweisen. Bochmann *et al.* berichteten über die Reaktion von $[\text{ZnEtCp}^{\text{mes}}(\text{tmeda})]$ ($\text{Cp}^{\text{mes}} = (3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}_2\text{CMe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)$; $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, die zur Entstehung einer Verbindung führt, für die die Formel $[\text{ZnCp}^{\text{mes}}(\text{tmeda})]^+ [\text{BEt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ vorgeschlagen wurde.^[21] Strukturhinweise lieferten lediglich NMR-spektroskopische Untersuchungen.

In einer dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit wurde die Synthese eines kationischen Cyclopentadienyl-Zinkkomplexes mit Tripeldeckerstruktur beschrieben.^[22] $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) reagiert mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^- = [\text{B}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]^-$) in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur unter Bildung des Komplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) (Abb. 2.7). Die Reaktion verläuft unter Protonierung eines Cp^* -Liganden des Komplexes **4**, wobei HCp^* gebildet wird. An das formal dabei entstehende $\{\text{ZnCp}^*\}^+$ -Kation koordiniert ein weiteres Molekül $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) unter Bildung von Komplex **11**. Die Tripeldeckerstruktur des Kations in Verbindung **11** konnte mittels einer Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Koordinationsgeometrie der beiden Zinkatome ähnelt der des Zinkzentrums in der *Slipped-Sandwich*-Struktur von Komplex **4**. So sind in **11** die beiden terminalen Cp^* -Ringe η^5 -gebunden, während der verbrückende Cp^* -Ring an beide Zinkatome η^1 -koordiniert

³ Der Begriff der „sigmatropen“ Umlagerung wird im Fall der $\eta^1(\sigma)$ -Koordination verwendet, während der Begriff der „haptotropen“ Umlagerung bei Koordination über das π -System gebraucht wird.^[20] Da im Fall von Cp-Zinkverbindungen häufig nicht eindeutig zwischen σ - und π -Koordination unterschieden werden kann, sollte die Verwendung beider Begriffe zulässig sein.

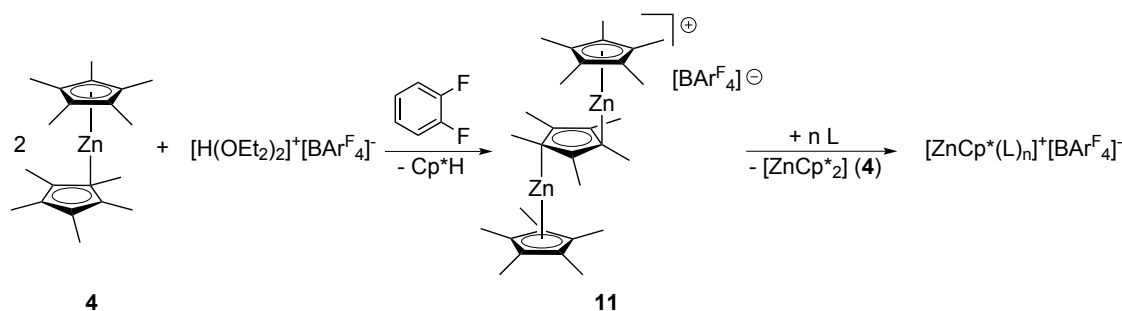


Abbildung 2.7: Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) und Reaktion von **11** mit Neutralliganden L ; L = z. B. Pyridin, 1,4,7-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclononan.^[22]

ist. Reaktivitätsuntersuchungen an Komplex **11**, die während derselben Diplomarbeit durchgeführt wurden, deuteten an, dass **11** mit neutralen Donorliganden L (L = z. B. Pyridin, 1,4,7-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclononan) unter Bildung von Adduktcomplexen der Formel $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($n = 1-3$) reagiert (Abb. 2.7).^[22] Dabei wird formal die neutrale $\{\text{Cp}^*\text{ZnCp}^*\}$ -Einheit durch die stärkeren Donorliganden (L) verdrängt, sodass die Bildung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) beobachtet wird. Die kationischen Verbindungen $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ konnten lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Ein mit $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) strukturell verwandter Tripeldeckerkomplex mit direkten Zink-Zink-Bindungen wurde von Fischer *et al.* im Jahr 2013 veröffentlicht. Die Umsetzung des Dizinkocens $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in Fluorbenzol bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Bildung des kationischen Komplexes $[\text{Zn}_4\text{Cp}^*_3(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**12**) (Abb. 2.8).^[23] Die Tripeldeckerstruktur von Komplex **12** mit nichtparallelen Cp^* -Liganden sowie zwei koordinierten Molekülen Diethylether konnte mit Hilfe einer Röntgenkristallstrukturanalyse belegt werden. Ein weiteres Beispiel für einen kationischen Cyclopentadienyl-Zinkkomplex stellt die Verbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*(\text{OEt}_2)_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**13**) dar, die ausgehend von dem Dizinkocen **5** und $[\text{FeCp}_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ unter Bildung von $(\text{Cp}^*)_2$ sowie $[\text{FeCp}_2]$ synthetisiert wurde (Abb. 2.8).^[23] Auch Verbindung **13** weist eine direkte Zink-Zink-Bindung auf.

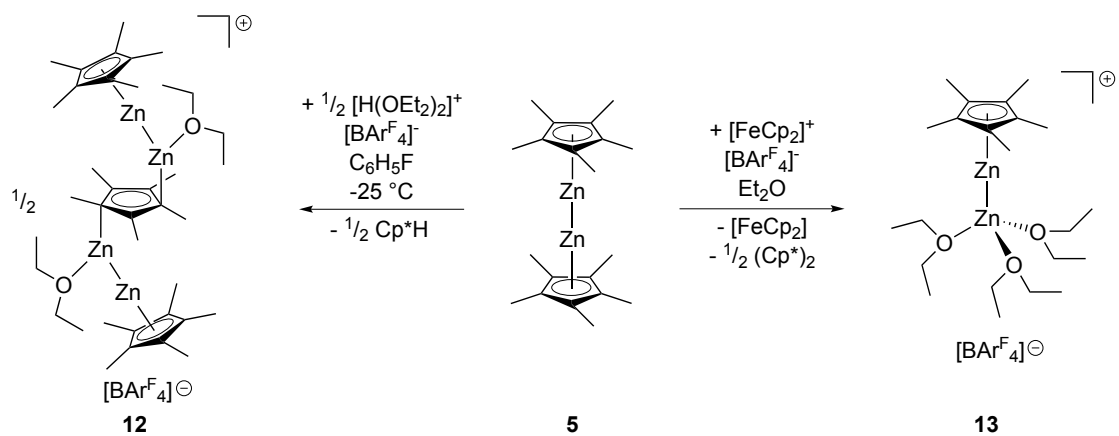


Abbildung 2.8: Kationische Dizinkkomplexe $[\text{Zn}_4\text{Cp}^*_3(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**12**) und $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*(\text{OEt}_2)_3]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**13**).^[23]

2.2 Zielsetzung

Ein zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Synthese kationischer Zinkverbindungen mit Cyclopentadienylliganden. Cp-Liganden erscheinen besonders geeignet für die Synthese strukturell definierter kationischer Zinkkomplexe, weil sie einerseits eine hohe strukturelle Flexibilität besitzen und andererseits Metallzentren in ungewöhnlichen Bindungssituationen stabilisieren können. Der im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit beschriebene Zink-Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**)^[22] soll weitergehenden Reaktivitätsstudien unterzogen werden. Dabei ist insbesondere zu untersuchen, ob Komplex **11** als Ausgangsverbindung für die Synthese weiterer strukturell definierter kationischer Cp-Zinkkomplexe genutzt werden kann. Ausgehend von Verbindung **11** sollen verschiedene kationische Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (L = Neutralligand) synthetisiert werden. Dies könnte durch Umsetzung von Komplex **11** mit mono- und bidentaten neutralen Ligandvorläufern erreicht werden. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, können Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen mit anderen Metallkomplexen unter Bildung gemischtmetallischer Clusterverbindungen reagieren. Daher soll die Reaktivität von Komplex **11** gegenüber anderen Metallkomplexen untersucht werden. Von großem synthetischen Interesse ist die Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen. Mit dem elektrophilen Tripeldeckerkomplex **11** sollen daher Versuche unternommen werden, die auf eine Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen abzielen.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Synthese des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**)

Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, wurde in einer dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit über die Synthese des kationischen Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) berichtet.^[22] Im Folgenden soll die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erweiterte strukturelle Charakterisierung von Verbindung **11** diskutiert werden, wozu u. a. massenspektrometrische Untersuchungen gehören. Außerdem wird die Synthese des Komplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**) vorgestellt, welcher ein anderes Anion aufweist.

Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**)

Der Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wird in der Reaktion von zwei Äquivalenten $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur gebildet (Abb. 2.7, Abschnitt 2.1.3). Das bei dieser Reaktion entstehende Pentamethylcyclopentadien (HCp^*) lässt sich durch Waschen mit *n*-Hexan abtrennen. Die Verbindung **11** wurde nach Aufarbeitung in Form eines gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 80 % erhalten. Die Reinheit des Produkts wurde mittels Elementaranalyse bestätigt.⁴

Der Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) ist sehr luftempfindlich. Selbst mit Spuren von Sauerstoff erfolgt eine sofortige Zersetzung sowohl des Feststoffs als auch einer Lösung von **11** in 1,2-Difluorbenzol, was mit einer Verfärbung des zuvor gelben Feststoffs bzw. der gelben Lösung nach violett einhergeht. Unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit erwies sich der Feststoff **11** bei einer Temperatur von -30 °C als unbegrenzt lagerbar. Komplex **11** ist sehr gut löslich in 1,2-Difluorbenzol,⁵ während die Löslichkeit in 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorbenzol und 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol eher gering ist. In unpolaren Lösungsmitteln (z. B. *n*-Hexan) ist **11** unlöslich, während in protischen oder koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder Acetonitril eine sofortige Zersetzung erfolgt. Die im Folgenden beschriebenen Reaktivitätsuntersuchungen an Verbindung **11** wurden daher ausschließlich in 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wurden erhalten, indem eine Lösung von **11** in 1,2-Difluorbenzol bei -30 °C langsam verdampfen gelassen wurde. Die Struktur von Komplex **11** wurde bereits in der

⁴ Der für den Kohlenstoffgehalt ermittelte Wert von 54.08 % weicht leicht von dem für $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) zu erwartenden Wert (53.20 %) ab. Dies ist möglicherweise mit der großen Luftempfindlichkeit von Verbindung **11** zu begründen.

⁵ 1,2-Difluorbenzol ist ein polares Lösungsmittel mit einem Dipolmoment von $\mu = 2.59$ D und einer Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 13.8$.^[24] Die gute Löslichkeit der ionischen Verbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) in 1,2-Difluorbenzol ist vermutlich auch auf die Größe des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions zurückzuführen.

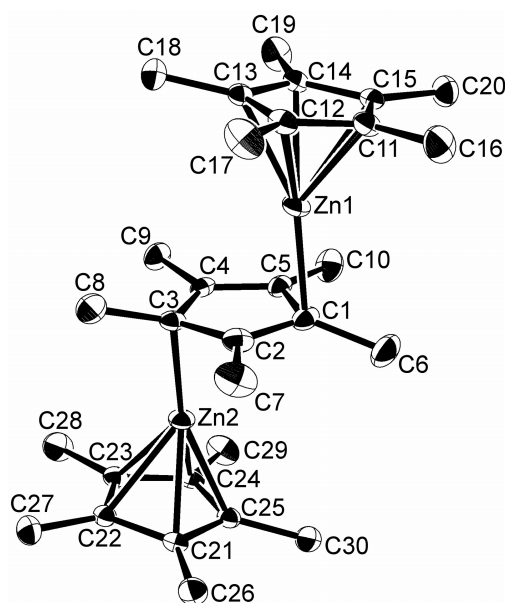


Abbildung 2.9: Struktur des Kations von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ein weiteres kristallografisch unabhängiges $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kation (mit ähnlicher Bindungsgeometrie), die $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anionen sowie die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

vorangegangenen Diplomarbeit diskutiert.^[22] Der Vollständigkeit halber werden hier die wesentlichen strukturellen Merkmale nochmals erläutert. Die Verbindung **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei kristallografisch unabhängige Ionenpaare vor, die sich hinsichtlich ihrer Bindungsparameter kaum unterscheiden, weshalb im Folgenden nur eines dieser Ionenpaare diskutiert wird. Zwischen den Kationen und Anionen liegen keine kurzen interatomaren Abstände vor, was darauf hindeutet, dass keine kovalenten Bindungen bestehen. Es liegt eine Fehlordnung einer der CF_3 -Gruppen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions vor.

Die $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kationen in $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) weisen eine Tripeldeckstruktur auf. In dieser wird jedes der Zinkatome von einem terminalen sowie von einem die beiden Zinkatome verbrückenden Cp^* -Liganden koordiniert (Abb. 2.9). Die Koordination der terminalen Cp^* -Liganden erfolgt in einem $\eta^5(\pi)$ -Bindungsmodus. Durch die nahezu symmetrische Koordination an die Zinkatome sind alle Abstände zwischen den Ringkohlenstoffatomen und den Zinkatomen in einem ähnlichen Bereich ($\text{Zn1-C}_{\text{Ring}}(\text{C11-C15})$ 2.158(3)–2.239(3) Å, $\text{Zn2-C}_{\text{Ring}}(\text{C21-C25})$ 2.152(3)–2.238(3) Å). Im Gegensatz dazu ist der verbrückende Cp^* -Ring in einem $\eta^1(\pi)$ -Bindungsmodus an die Zinkatome koordiniert. Die „periphere“ Koordination der Zinkatome durch den verbrückenden Cp^* -Liganden ist an der Existenz von jeweils nur einem kurzen Zink-Ringkohlenstoff-Abstand erkennbar (Zn1-C1 2.060(3) Å, Zn2-C3 2.049(3) Å). Damit liegen die Zink-Kohlenstoff-Abstände in Verbindung **11** in einem ähnlichen Bereich

wie die entsprechenden Abstände in der mittels Gasphasen-Elektronendiffraktometrie bestimmten Struktur von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; $\text{Zn-C}(\eta^5)$ 2.28(2) Å, $\text{Zn-C}(\eta^1)$ 2.04(6) Å).^[5a] In Komplex **11** sind die Zink-Kohlenstoff-Abstände zu den Ringkohlenstoffatomen, die bezüglich der zinkkoordinierten Kohlenstoffatome benachbart sind, deutlich länger (2.396(3)–2.532(3) Å) als die $\text{Zn-C}(\eta^1)$ -Abstände und werden daher im Folgenden als nichtbindend betrachtet. Die Beschreibung dieser Kontakte als nichtbindend wird durch DFT-Untersuchungen untermauert.^[17] Diese DFT-Rechnungen mit AIM- (*atoms in molecules*) und ELI-D-Methoden (*electron localizability indicator*) wurden sowohl an den mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltenen als auch an den geometrieoptimierten Strukturen von Komplex **11** sowie weiteren Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen durchgeführt. Die Rechnungen ergaben, dass in Cp-Zinkverbindungen eine Zink-Kohlenstoff-Bindung erst bei einem Zink-Ringkohlenstoff-Abstand von ca. 2.3 Å oder kleiner ausgebildet wird. Für Zink-Ringkohlenstoff-Abstände unterhalb von ca. 2.3 Å wurde sowohl mit AIM-Methoden ein Virialpfad als auch mit ELI-D-Methoden ein Zn-C-Bindungsbasin zwischen den entsprechenden Zink- und Kohlenstoffatomen gefunden.^[17]

Die η^1 -Koordination des verbrückenden Cp^* -Rings in $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) weist π -Bindungsanteile auf, was durch die $\text{Zn-C}(\eta^1)\text{-C}_g$ -Winkel (C_g = Zentroid des Rings C1–C5) von 85.2° (Zn1-C1-C_g) und 86.8° (Zn2-C3-C_g) deutlich wird.⁷ Dennoch ragen die Methylgruppen an den zinkkoordinierten Kohlenstoffatomen leicht aus der Ebene des Cp^* -Rings hinaus (beide um ca. 18°). Dies könnte mit einer Hybridisierung der zinkgebundenen Kohlenstoffatome, welche zwischen den beiden Grenzfällen sp^2 und sp^3 liegt, erklärt werden. Außerdem ist eine Variation der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen innerhalb des verbrückenden Cp^* -Rings erkennbar (1.391(4)–1.465(4) Å). Die kürzeste Bindungslänge von 1.391(4) Å (C4–C5) deutet darauf hin, dass diese Bindung einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter besitzt. Demzufolge liegt keine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen des zentralen Cp^* -Rings vor. Somit weist die Koordination dieses Cp^* -Liganden an die Zinkatome auch σ -Bindungsanteile auf. Die beiden zinkkoordinierten Kohlenstoffatome des verbrückenden Cp^* -Rings sind Chiralitätszentren. In dem in Abb. 2.9 gezeigten Kation besitzen die beiden Kohlenstoffatome C1 und C3 eine *R*-Konfiguration.⁸ Die relevanten Bindungslängen und -winkel des Kations in $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Die für das Kation in $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) gefundene Struktur im Festkörper lässt sich als *Slipped*-Tripeldeckerstruktur beschreiben, weil durch die periphere Koordination

⁶ Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Stefan Mebs durchgeführt.

⁷ $\text{Zn-C}(\eta^1)\text{-C}_g$ -Winkel von ca. 90° oder kleiner deuten auf π -Anteile an der Koordination des Cp-Rings hin (siehe dazu auch Abschnitt 2.1.2).

⁸ In der Elementarzelle befindet sich ein Inversionszentrum (Raumgruppe $P\bar{1}$), sodass auch die Enantiomere beider kristallografisch unabhängiger Kationen vorliegen (d. h. es ist eine racemische Mischung der *R,R*-konfigurierten und der *S,S*-konfigurierten Enantiomere beider kristallografisch unabhängiger Kationen vorhanden).

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Kations in $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**). Es sind nur die Parameter von einem der beiden kristallografisch unabhängigen $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kationen aufgeführt; die Bindungslängen und -winkel des anderen Kations sind ähnlich. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben; C_g = Zentroid des Rings $\text{C}_1\text{--C}_5$.

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Zn1-C1	2.060(3)	Zn2-C3	2.049(3)
Zn1-C5	2.396(3)	Zn2-C4	2.410(3)
Zn1-C2	2.519(3)	Zn2-C2	2.532(3)
Zn1-C11	2.204(3)	Zn2-C21	2.201(3)
Zn1-C12	2.158(3)	Zn2-C22	2.238(3)
Zn1-C13	2.166(3)	Zn2-C23	2.226(3)
Zn1-C14	2.220(3)	Zn2-C24	2.173(3)
Zn1-C15	2.239(3)	Zn2-C25	2.152(3)
Bindungswinkel [°]			
Zn1-C1-C6	112.1(2)	Zn2-C3-C8	111.04(19)
Zn1-C1-C _g	85.2	Zn2-C3-C _g	86.8
Ring Slippage [Å]			
Zn1-Ring C1–C5	1.06	Zn2-Ring C1–C5	1.12
Zn1-Ring C11–C15	0.09	Zn2-Ring C21–C25	0.09

des verbrückenden Cp^* -Rings eine Ähnlichkeit zu den *Slipped-Sandwich*-Strukturen anderer Zinkocene besteht.^[5,7,8] Im Gegensatz zur Struktur von **11** besitzen alle anderen literaturbekannten kationischen Tripeldeckerkomplexe $[\text{M}_2\text{Cp}'_3]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ni}, \text{Sn}, \text{Pb}$) eine lineare oder gewinkelte Struktur mit η^5 -Koordination aller Cp -Liganden.^[25,26] Dies ist in Abb. 2.10 am Beispiel des Nickelkomplexes $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BF}_4]^-$ (**14**) gezeigt.^[26] Eine zu Komplex **11** ähnliche Koordination des zentralen Cp -Liganden wurde für das Zinkat-Anion in $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+[\text{Zn}_2\text{Cp}_5]^-$ (**15**) gefunden (Abb. 2.10).^[27] Des Weiteren weist die Verbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**16**) eine Koordination der beiden Zinkatome durch einen verbrückenden Cp -Ring auf, wobei die beiden Zinkatome auf derselben Seite des Cp -Rings angeordnet sind (Abb. 2.10).^[28]

In Lösung treten in der Verbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) schnelle dynamische Prozesse auf, sodass bei Raumtemperatur im ^1H -NMR-Spektrum von **11** nur zwei Signale für die Protonen der Methylgruppen der Cp^* -Liganden zu beobachten sind. Eine der beiden Resonanzen lässt sich den Protonen des verbrückenden und die andere den Protonen der terminalen Cp^* -Liganden zuordnen. Diese beiden Signale werden in 1,2-Difluorbenzol bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.77$ bzw. 1.74 ppm in einem Integralverhältnis von 1:2 beobachtet (Abb. 2.11). Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **11** lassen sich die

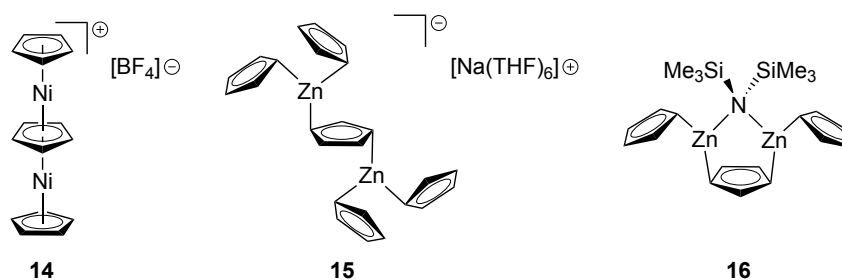


Abbildung 2.10: Nickel-Tripeldeckerkomplex **14**,^[26] Zinkat **15**^[27] und Cp-verbrückter Zinkkomplex **16**^[28].

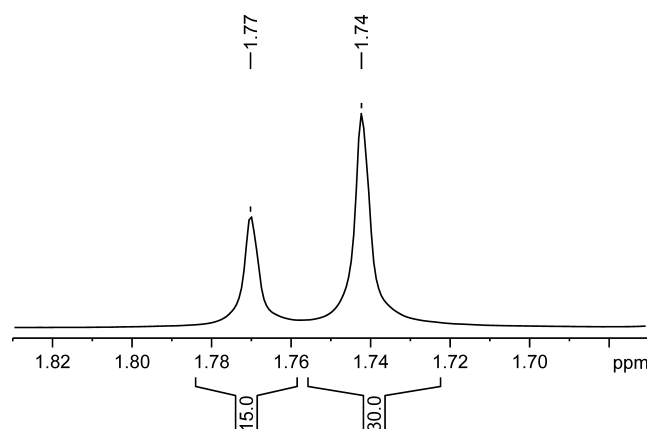


Abbildung 2.11: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, RT) von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) in 1,2-Difluorbenzol; gezeigt sind die Signale der Protonen des verbrückenden (links) und der terminalen (rechts) Cp^* -Liganden.

Resonanzen bei $\delta = 10.6$ und 8.7 ppm den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen des verbrückenden Cp^* -Liganden bzw. denen der terminalen Cp^* -Liganden zuordnen. Das Signal der Ringkohlenstoffatome der terminalen Cp^* -Ringe erscheint bei $\delta = 109.3$ ppm und liegt damit in einem charakteristischen Bereich für η^5 -koordinierte Cp^* -Liganden in Cp-Zinkverbindungen.^[7,12] Das Signal der Ringkohlenstoffatome des verbrückenden Cp^* -Rings ist durch Lösungsmittelresonanzen überlagert, kann aber in den ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektren bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 117$ ppm beobachtet werden. Des Weiteren sind in den ^1H -, ^{13}C - sowie ^{19}F -NMR-Spektren die Resonanzen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions vorhanden.

Auch bei tiefen Temperaturen (253 K) ist in den ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) keine Dekoaleszenz der Signale zu beobachten.⁹ Dies deutet auf bezüglich der NMR-Zeitskala schnelle Umlagerungsprozesse von Komplex **11** in Lösung hin. Für den verbrückenden Cp^* -Liganden ist eine 1,2-Umlagerung (1,5-sigmatrope Umlagerung, „ η^1 -Umlagerung“) des Zinkatoms entlang des Rings zu vermuten. Eine

⁹ Der Temperaturbereich für NMR-Messungen in 1,2-Difluorbenzol ist durch den Gefrierpunkt des Lösungsmittels bei 239 K (-34°C) begrenzt.

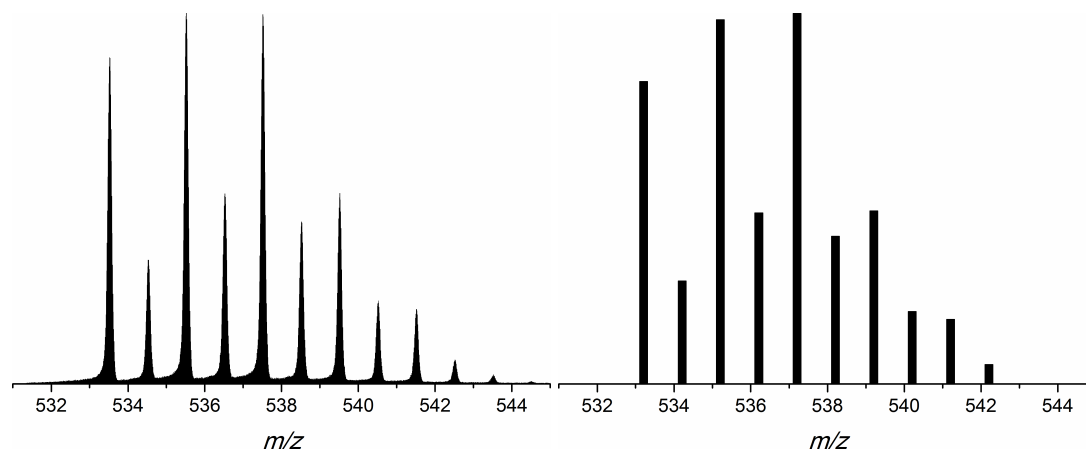


Abbildung 2.12: Ausschnitt des LIFDI-TOF-Massenspektrums von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**); links: Signal des $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations; rechts: für $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{Zn}_2$ berechnetes Isotopenmuster.

solche Umlagerungsreaktion wurde auch für das Beryllocen $[\text{BeCp}_2]$ vorgeschlagen, welches eine *Slipped-Sandwich*-Struktur besitzt (siehe Abschnitt 2.1.1).^[29] Im Fall von $[\text{BeCp}_2]$ wurde für die 1,2-Umlagerung eine niedrige Aktivierungsenergie mit η^5, η^2 -Koordination des Berylliumatoms im Übergangszustand ermittelt. Auch für $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) wurden die Aktivierungsenergien verschiedener intramolekularer Umlagerungsreaktionen untersucht und ebenfalls eine 1,5-sigmatrope Umlagerung des η^1 -koordinierten Cp*-Liganden vorgeschlagen.^[10]

Die Verbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wurde auch mittels LIFDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Der Peak bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von m/z 533 lässt sich dem $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kation zuordnen. Das Signal weist das zu erwartende Isotopenmuster auf (Abb. 2.12). Außerdem wurde ein Peak bei m/z 334 gefunden, welcher auf das $[\text{ZnCp}^*_2]^{\bullet+}$ -Radikalkation hinweist. Die Anwesenheit von $[\text{ZnCp}^*_2]^{\bullet+}$ deutet darauf hin, dass während der Messungen $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) gebildet wird. Die Verbindung **4** entsteht vermutlich in einer Fragmentierungsreaktion des $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations. Daher wäre ebenfalls die Bildung des $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kations zu erwarten. Ein entsprechender Peak bei m/z 199 für das $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kation konnte jedoch nicht detektiert werden. Stattdessen wurden zwei Peaks bei m/z 412 und 650 beobachtet. Der Peak bei m/z 412 lässt sich dem Ion $[\text{ZnCp}^*\text{Ar}^{\text{F}}]^{\bullet+}$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) zuordnen. Die entsprechende Neutralverbindung $[\text{ZnCp}^*\text{Ar}^{\text{F}}]$ resultiert vermutlich aus der in Abb. 2.13 gezeigten Reaktion des $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kations mit dem $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion. Das dabei ebenfalls gebildete Boran BAr^{F}_3 ruft den Peak bei m/z 650 ($[\text{BAr}^{\text{F}}_3]^{\bullet+}$) hervor. Die beiden Signale bei m/z 412 und 650 weisen jeweils das zu erwartende Isotopenmuster auf. In Abb. 2.12 ist ein Ausschnitt des LIFDI-TOF-Massenspektrums von Komplex **11**, der das Signal des $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations zeigt, zusammen mit dem berechneten Isotopenmuster dargestellt.

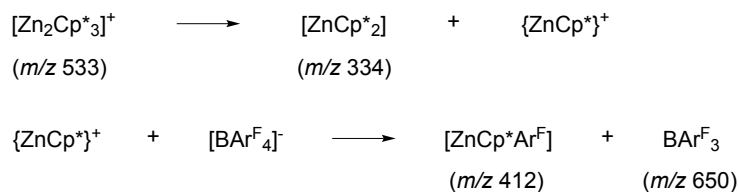


Abbildung 2.13: Reaktionen, welche der Bildung der im LIFDI-TOF-Massenspektrum von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) beobachteten Fragmentationen zugrunde liegen könnten. In Klammern sind die zu den einzelnen Spezies (bzw. den entsprechenden Kationen) gehörigen Masse-zu-Ladung-Verhältnisse angegeben.

Das LIFDI-TOF-Massenspektrum von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) könnte einen Hinweis darauf liefern, weshalb in der Umsetzung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 nicht der kationische Komplex $[\text{ZnCp}^*]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ gebildet wird. Stattdessen wird die Entstehung einer Vielzahl bisher nicht identifizierter Produkte beobachtet. Vermutlich ist das $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kation durch seine sehr hohe Elektrophilie so reaktiv, dass es mit dem $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Gegenion reagiert. Zersetzungsreaktionen des schwach koordinierenden $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions durch stark elektrophile Kationen wurden in der Literatur beschrieben.^[30] Außerdem werden sie in Abschnitt 2.3.5 diskutiert. Im Gegensatz zu der offensichtlich sehr hohen Reaktivität des $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kations, die seine Isolierung bisher verhindert hat, ist die Existenz der kationischen Verbindungen $[\text{MCp}']^+$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}$ oder Cp^* ; $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ni}$) für die Elemente Silizium, Germanium, Zinn, Blei und Nickel bekannt.^[25d,31]

Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**)

Zusätzlich zur Synthese des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wurde auch die Verbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**) dargestellt, welche sich von **11** durch ein anderes Borat-Anion unterscheidet.^[22] Der Komplex **11a** wurde im NMR-Maßstab nach zwei verschiedenen Methoden synthetisiert. Die Charakterisierung von Verbindung **11a** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie.

In einer zur Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) analogen Umsetzung reagiert $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur quantitativ zu der Tripeldeckerverbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**) (Abb. 2.14).^[22] Die Bildung des Komplexes **11a** sowie von HCp^* in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Signale des $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations im ^1H -NMR-Spektrum von **11a** unterscheiden sich nicht von den entsprechenden Signalen im Spektrum von Komplex **11**. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **11a** werden die drei charakteristischen Resonanzen des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anions bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -132.8, -164.1$ und -167.9 ppm detektiert.

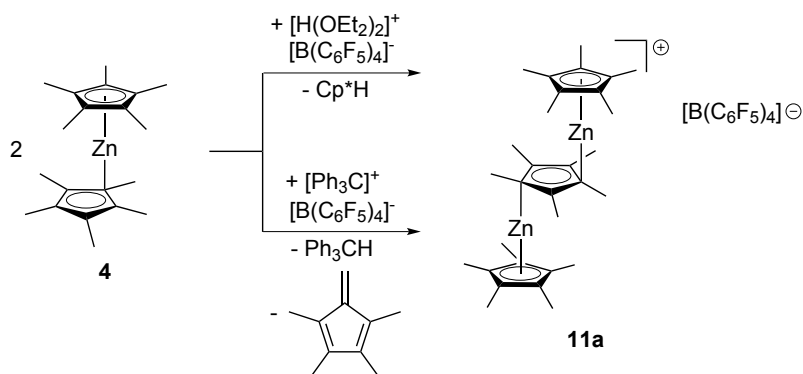


Abbildung 2.14: Bildung des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**); Lösungsmittel: 1,2-Difluorbenzol.

In einer zweiten Variante der Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**) wurde $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ im Stoffmengenverhältnis von 2:1 in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt (Abb. 2.14). Die Bildung von Verbindung **11a** wurde mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Außerdem können in den NMR-Spektren der Reaktionsmischung die Signale von Triphenylmethan (Ph_3CH) identifiziert werden, welches laut Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum in äquimolaren Mengen bezüglich Komplex **11a** gebildet wird. Des Weiteren ist im ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl weiterer Signale mit geringerer Intensität zu erkennen, die sich jedoch nicht zuordnen ließen. Eine Untersuchung der Reaktionslösung mittels GC/EI-Massenspektrometrie zeigte sowohl die Anwesenheit von Ph_3CH (m/z 244 $[\text{M}]^+$) als auch von Tetramethylfulven ($\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2$; m/z 134 $[\text{M}]^+$). Tetramethylfulven wurde durch Datenbankvergleich des Fragmentierungsmusters im Massenspektrum identifiziert.

Die Bildung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**) ausgehend von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ verläuft vermutlich über eine β -H-Abstraktion durch das $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation an Komplex **4**. Daher wird nicht $\text{Ph}_3\text{C}(\text{Cp}^*)$ gebildet, sondern es entstehen Ph_3CH und $\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2$. Eine ähnliche Reaktion wurde von Bochmann *et al.* für die Umsetzung von ZnEt_2 mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ vorgeschlagen.^[32] Unter β -H-Abstraktion entstehen Ph_3CH und Ethen. Kationische Zinkverbindungen konnten dabei jedoch nicht detektiert werden, da in Folgereaktionen $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ gebildet wird.

Aus der Reaktion von Komplex **4** mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ lässt sich schlussfolgern, dass $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wahrscheinlich nicht dazu geeignet ist, aus heteroleptischen Alkyl-Cp*-Zinkverbindungen $[\text{ZnRCp}^*]$ selektiv den Alkyl-Liganden (R) zu abstrahieren. Vermutlich würde unter Bildung von Ph_3CH und $\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2$ ebenfalls die Abstraktion des Cp*-Liganden erfolgen.

2.3.2 Reaktivität von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) gegenüber monodentaten neutralen Ligandvorläufern

Ausgehend von dem Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) sollen mononukleare kationische Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (L = Neutralligand) synthetisiert werden. Das $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kation in Komplex **11** lässt sich als $\{\text{ZnCp}^*\}^+$ -Einheit, die durch $\{\text{Cp}^*\text{ZnCp}^*\}$ als Neutralligand koordiniert wird, auffassen. Daher sollte es möglich sein, $\{\text{Cp}^*\text{ZnCp}^*\}$ durch stärkere Donorliganden aus dem Komplex zu verdrängen. In den Versuchen mit neutralen Donorliganden stellte es sich als unerheblich heraus, ob Komplex **11** als zuvor isolierte Verbindung eingesetzt wurde oder vor Zugabe der Ligandvorläufer (L) *in situ* ausgehend von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ im Stoffmengenverhältnis von 2:1 synthetisiert wurde. Im Folgenden werden beide Varianten beschrieben.

Synthese von $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**)

Als möglicher neutraler Donorligand wurde Pyridin im Überschuss (4 eq) zu einer Lösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur gegeben. Mittels NMR-Spektroskopie wurde die Bildung einer neuen Verbindung beobachtet, für die die Formel $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; py = Pyridin, $n = 1-3$) vorgeschlagen wird. In der kationischen Verbindung **17** wird das Zinkatom durch einen Cp^* -Liganden sowie durch Pyridin koordiniert. Wie im Folgenden erläutert wird, lässt sich die Anzahl der koordinierten Pyridinliganden nicht eindeutig bestimmen.

Bei Zugabe von vier Äquivalenten Pyridin zu einer Lösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; *in situ* ausgehend von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ hergestellt) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur tritt ein sofortiger Farbwechsel der zuvor mittelgelben Lösung nach leuchtend gelb auf.¹⁰ In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösung wird die Bildung von $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**) beobachtet (Abb. 2.15). Außerdem entsteht laut Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum in äquimolaren Mengen $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**). Für die Verbindung **17** wird im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.70$ ppm für die Protonen der Methylgruppen des Cp^* -Liganden gefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen und den Ringkohlenstoffatomen des Cp^* -Liganden Signale bei $\delta = 11.4$ bzw. 116.2 ppm zuordnen. Außerdem wird in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ein Signalsatz für die Pyridinliganden beobachtet. Verglichen mit den Resonanzen von freiem (nichtkoordiniertem) Pyridin sind die Signale im ^1H -NMR-Spektrum deutlich verbreitert.

¹⁰ Eine hellgelbe Lösung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) in 1,2-Difluorbenzol färbt sich bei Zugabe von Pyridin (2 eq) ebenfalls leuchtend gelb. Die chemischen Verschiebungen der Signale von Komplex **4** in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ändern sich allerdings nur geringfügig.

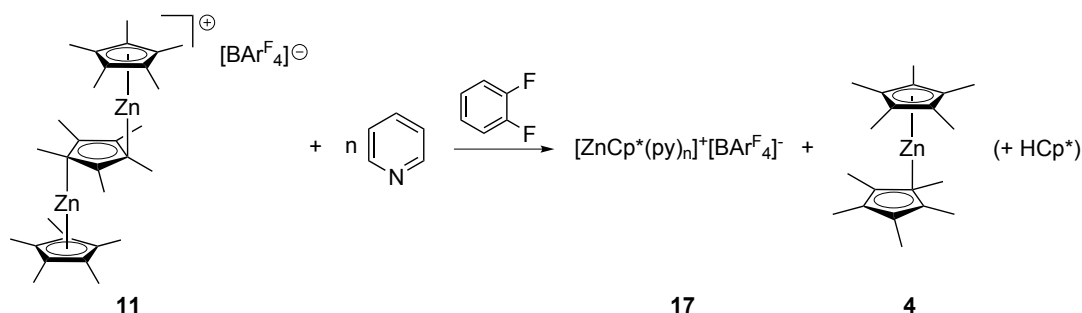


Abbildung 2.15: Bildung des kationischen Komplexes $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**17**; py = Pyridin, $n = 1\text{--}3$).

Ein separater Signalsatz für nichtkoordiniertes Pyridin ist nicht vorhanden. Wird der Versuch bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen unter Zugabe von acht anstelle von vier Äquivalenten Pyridin durchgeführt, ist im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ebenfalls nur ein Signalsatz für die Protonen von Pyridin zu beobachten, wobei die chemische Verschiebung der Signale leicht verändert ist. Die Integration der Signale zeigt, dass diese den zugegebenen acht Äquivalenten Pyridin entsprechen. Dies deutet darauf hin, dass in Lösung ein schneller Austausch zwischen koordiniertem und nichtkoordiniertem Pyridin erfolgt. Auch bei tiefen Temperaturen (243 K) ist dieser Austausch schnell auf der NMR-Zeitskala (300 MHz), sodass weiterhin nur gemittelte Signale für freies und koordiniertes Pyridin detektiert werden.

Um die Anzahl der koordinierten Pyridinmoleküle (n) in $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**17**) zu bestimmen, wurde versucht Verbindung **17** zu isolieren. Da es sich bei Verbindung **17** um einen ionischen Komplex handelt, ist **17** in *n*-Hexan unlöslich. Um den ebenfalls gebildeten Komplex $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**), freies Pyridin sowie aus der Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**11**) vorhandenes HCp^* abzutrennen, wurde das nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung resultierende Produktgemisch mit *n*-Hexan gewaschen. Dabei wurde ein gelber Feststoff erhalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieses Produkts zeigen, dass Komplex **17** und HCp^* in einem Stoffmengenverhältnis von ca. 4:1 vorliegen. Eine vollständige Abtrennung von HCp^* war nicht möglich. Dies könnte auf Schwierigkeiten beim Waschen des Produkts mit *n*-Hexan zurückzuführen sein, weil die Zugabe von *n*-Hexan stets ein Verklumpen des Produkts bewirkt. Außerdem könnten die Verunreinigungen durch HCp^* auf die sehr hohe Empfindlichkeit der Verbindungen **17** und **11** gegenüber Spuren von Feuchtigkeit zurückzuführen sein. So wurde auch in der Reaktion des vorher isolierten Komplexes **11** mit Pyridin die Bildung von HCp^* beobachtet. Die Integration der Signale des Pyridins im ^1H -NMR-Spektrum des nach der Aufarbeitung erhaltenen Produkts zeigt, dass etwa 2,5 Äquivalente Pyridin pro Formeleinheit vorliegen. Da die Integration der Signale im aromatischen Bereich des Spektrums jedoch erschwert ist und möglicherweise eine unvollständige Abtrennung von nichtkoordiniertem Pyridin

erfolgte, wird weiterhin die allgemeine Formel $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1-3$) verwendet.¹¹ Die Problematik der Verunreinigung der Produkte durch HCp^* besteht auch bei den im Folgenden beschriebenen Synthesen kationischer Komplexe $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($\text{L} = \text{Neutralligand}$).

Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Thioanisol

Als weiteres neutrales Donormolekül, das als monodentater Ligand an ein Zinkzentralatom koordinieren könnte, wurde Thioanisol hinsichtlich der Reaktivität gegenüber $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) untersucht. Diese Versuche führten nicht zur Isolierung eines Komplexes der Formel $[\text{ZnCp}^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{SMe})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$. Dennoch wurden, wie im Folgenden erläutert wird, Hinweise auf eine reversible Koordination der Zinkatome durch Thioanisol gefunden. Eine Lösung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ im Stoffmengenverhältnis von 2:1 in 1,2-Difluorbenzol wurde bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Thioanisol versetzt, wobei keine optische Veränderung der gelben Reaktionslösung zu erkennen war. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan wurde ein gelber Feststoff erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung belegte, dass es sich um Komplex **11** handelte. Dennoch deuten die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der vor der Aufarbeitung untersuchten Reaktionslösung auf eine Koordination der Zinkatome durch Thioanisol hin. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird nur ein Singulettsignal für die Methylgruppen eines Cp^* -Liganden bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.75$ ppm detektiert. Für den Tripeldeckerkomplex **11** wären jedoch zwei Signale bei $\delta = 1.77$ und 1.74 ppm im Integralverhältnis von 1:2 zu erwarten. Die Methylgruppe des Thioanisols liefert ebenfalls nur ein Singulettsignal, welches bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.20$ ppm beobachtet wird. Während im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signal für die Protonen des Cp^* -Liganden gefunden wird, werden im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei extrem verbreiterte Signale für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen detektiert, deren chemische Verschiebungen mit den für Verbindung **11** beobachteten Resonanzen übereinstimmen. Außerdem wird ein sehr stark verbreitetes Signal bei $\delta = 109.4$ ppm gefunden. Die chemische Verschiebung dieses Signals ist identisch mit der chemischen Verschiebung der Resonanz der Ringkohlenstoffatome der terminalen Cp^* -Ringe in Komplex **11**.

Während das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) und Thioanisol auf die Bildung einer neuen Verbindung hinweist, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum, dass Verbindung **11** vorliegt. Diese scheinbar widersprüchliche Beobachtung könnte im Vorliegen von dynamischen Prozessen in Lösung begründet sein. Um

¹¹ Die starke Verbreiterung der Signale des Pyridins im ^1H -NMR-Spektrum und eine teilweise Überlagerung mit den Resonanzen des Lösungsmittels 1,2-Difluorbenzol, welches ein breites Multiplettsignal im aromatischen Bereich des Spektrums hervorruft, verhindern eine exakte Integration der Signale.

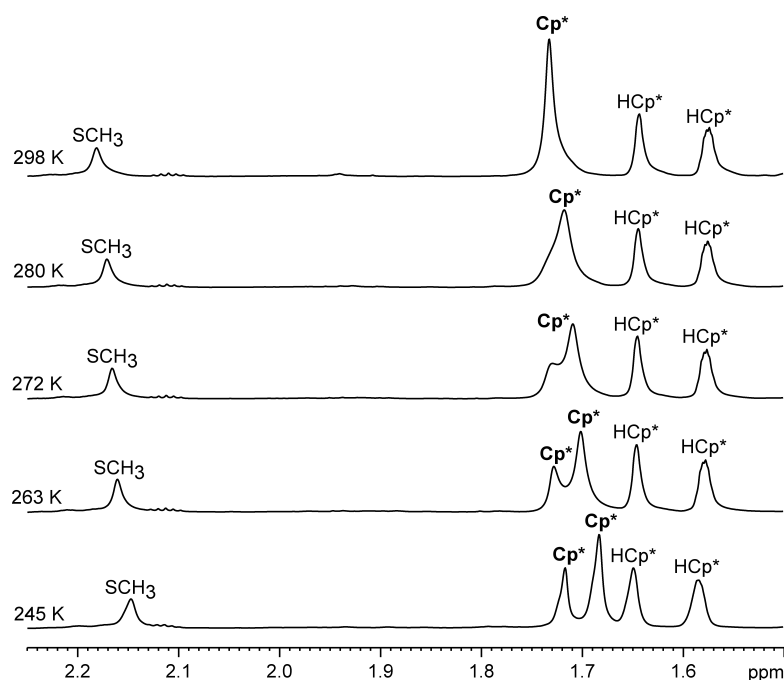


Abbildung 2.16: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren (300 MHz) einer Reaktionslösung von [Zn₂Cp*₃]⁺[BARF₄]⁻ (**11**) und Thioanisol in 1,2-Difluorbenzol bei verschiedenen Messtemperaturen (298–245 K).

dies zu untersuchen, wurden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (300 bzw. 75.5 MHz) einer Reaktionslösung von [ZnCp*₂] (**4**), [H(OEt₂)₂]⁺[BARF₄]⁻ und Thioanisol im Stoffmengenverhältnis von 2:1:2 in 1,2-Difluorbenzol bei tiefen Temperaturen bis 245 K gemessen. Dabei zeigte sich in den ¹H-NMR-Spektren, dass das bei Raumtemperatur als einzelnes Singulett bei $\delta = 1.75$ ppm vorliegende Signal der Protonen der Methylgruppen im Temperaturbereich von 280 bis 272 K zu zwei neuen Signalen dekoalesziert (Abb. 2.16). Bei 245 K liegen zwei separierte Singulettssignale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.72$ und 1.68 ppm vor, welche ein Integralverhältnis von ca. 1:2 aufweisen. Unter Berücksichtigung eines leichten temperaturabhängigen Shifts der Signale könnte es sich dabei um die Resonanzen von Verbindung **11** handeln. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei 245 K liegen wie im Spektrum bei Raumtemperatur die Resonanzen von Komplex **11** vor. Die Signale bei 245 K sind jedoch nicht verbreitert, sondern weisen eine ähnliche Signalfarbe auf wie die Signale von **11** in Abwesenheit von Thioanisol.¹²

¹² Es ist zu erwarten, dass die Koaleszenz der Signale von [Zn₂Cp*₃]⁺[BARF₄]⁻ (**11**) im ¹³C-NMR-Spektrum erst oberhalb von 298 K eintritt. Die höhere Koaleszenztemperatur der Signale der Methylgruppen im ¹³C-NMR-Spektrum ist damit zu erklären, dass die beiden Signale bei tiefen Temperaturen eine größere Frequenzdifferenz aufweisen ($\Delta\nu_C = 139$ Hz bei 245 K) verglichen mit der Frequenzdifferenz der beiden Signale der Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum ($\Delta\nu_H = 10$ Hz bei 245 K). Ähnliches trifft auf die Koaleszenz der Signale der Ringkohlenstoffatome zu.

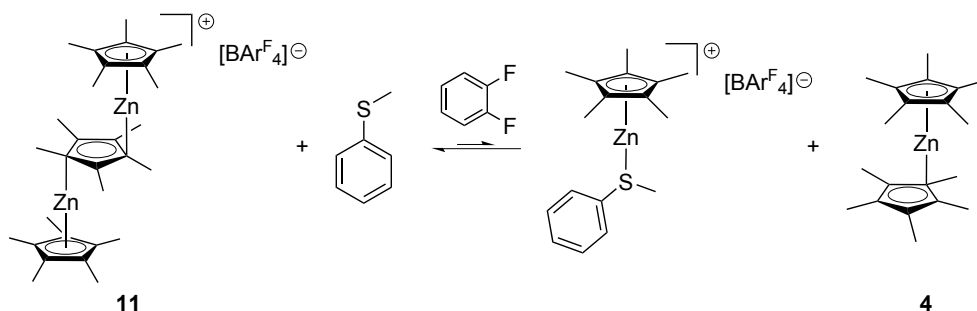


Abbildung 2.17: Mögliche Gleichgewichtsreaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Thioanisol. Da die Verbindung $[\text{ZnCp}^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{SMe})]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ nicht direkt nachgewiesen wurde, handelt es sich bei der gezeigten Struktur um einen Vorschlag.

Die Beobachtungen in den NMR-Spektren der Reaktionslösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) und Thioanisol lassen sich möglicherweise mit einer reversiblen Koordination des Thioanisols an die Zinkatome von Komplex **11** begründen. Eine solche Koordination könnte ausgehend von Komplex **11** zur Bildung von $[\text{ZnCp}^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{SMe})]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) führen (Abb. 2.17). Die Verbindungen $[\text{ZnCp}^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{SMe})]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und **4** könnten in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion zurück zu $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) und freiem Thioanisol reagieren. Dabei kann ein Austausch der Positionen der terminalen und des verbrückenden Cp^* -Liganden des $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations erfolgen. Somit entspricht das Signal bei $\delta = 1.75$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur vermutlich einem gemittelten Signal der drei Cp^* -Liganden des $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations. Da bei tiefen Temperaturen nur die Signale von Verbindung **11** detektiert werden, liegt das Gleichgewicht der Reaktion vermutlich weitgehend auf Seiten des Komplexes **11** und des nichtkoordinierten Thioanisols.

2.3.3 Synthese kationischer Cp^* -Zinkkomplexe mit bidentaten Neutralliganden

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Reaktionen des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit den monodentaten neutralen Ligandvorläufern Pyridin und Thioanisol zeigen, dass die Koordination dieser Donormoleküle an das Zinkzentrum reversibel ist. So findet im Fall des Pyridinkomplexes $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1-3$) in Lösung ein schneller Austausch zwischen freien und koordinierten Pyridinmolekülen statt. Um eine stärkere Anbindung der Neutralliganden zu erzielen und eine Isolierung der resultierenden kationischen Komplexe $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($\text{L} = \text{Neutralligand}$) zu ermöglichen, wurden bidentate Donormoleküle, die als Chelatliganden koordinieren können, hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Verbindung **11** untersucht. Im Folgenden werden die Reaktionen von Komplex **11** mit den bidentaten Ligandvorläufern

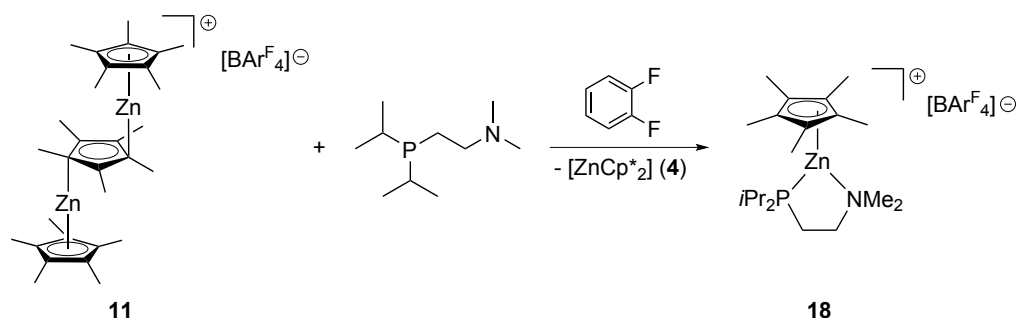


Abbildung 2.18: Synthese von $[\text{ZnCp}^*\{\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**).

$\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$ (Cy = Cyclohexyl), $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$ und N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (tmeda) vorgestellt.

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\{\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**)

Die Reaktion des *in situ* erzeugten Komplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit einem geringen Überschuss (1.5 eq) des Ligandvorläufers $\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur führt zur Bildung der kationischen Verbindung $[\text{ZnCp}^*\{\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**) (Abb. 2.18). Unmittelbar nach der Zugabe von $\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ zu einer gelben Lösung von Komplex **11** in 1,2-Difluorbenzol ist ein Farbwechsel der Lösung nach hellgelb zu beobachten. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen, dass wie bei der Bildung des Pyridinkomplexes $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1-3$) neben dem kationischen Komplex **18** auch $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) entsteht. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde Verbindung **18** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten, der durch variierende Mengen (10–20 mol%) HCp^* verunreinigt war. Die unvollständige Abtrennung von HCp^* lässt sich vermutlich auf die gleichen Ursachen zurückführen, wie sie für die Synthese von Komplex **17** beschrieben wurden.

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{ZnCp}^*\{\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**) in 1,2-Difluorbenzol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurden Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Komplex **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei je Formeleinheit ein Molekül 1,2-Difluorbenzol vorhanden ist. Zwischen den Kationen und den Anionen bestehen keine kurzen Abstände, sodass, wie im Fall des Tripel-deckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**), lediglich elektrostatische Wechselwirkungen vorliegen. Der Cp^* -Ligand ist fehlgeordnet, weshalb in der Verfeinerung der Struktur zwei verschiedene Positionen des Cp^* -Liganden berücksichtigt wurden. Im Folgenden werden die Bindungsparameter für nur eine dieser beiden Positionen (die Position mit der höheren Besetzung) diskutiert. Des Weiteren besteht eine Fehlordnung einer der CF_3 -Gruppen des Anions.

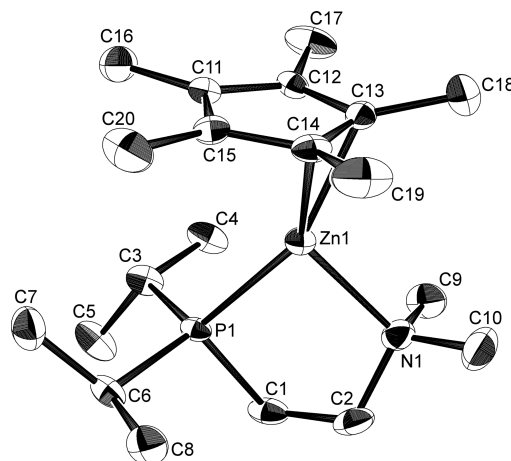


Abbildung 2.19: Struktur des Kations in $[\text{ZnCp}^*\{\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fehlordnung des Cp^* -Rings, das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion, ein Molekül 1,2-Difluorbenzol sowie die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

In der Festkörperstruktur des Kations von $[\text{ZnCp}^*\{\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**), die in Abb. 2.19 dargestellt ist, ist das Zinkzentralatom durch einen Cp^* -Liganden sowie einen bidentat gebundenen $\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ -Liganden koordiniert. Zwischen dem Zinkatom und den Ringkohlenstoffatomen des Cp^* -Liganden bestehen zwei kurze Kontakte (Zn-C13 2.119(3) Å, Zn-C14 2.231(4) Å) sowie ein mittellanger Zink-Kohlenstoff-Abstand (Zn-C12 2.333(4) Å). Die übrigen beiden Abstände (Zn-C15 2.553(4) Å, Zn-C11 2.618(4) Å) werden als nichtbindend angenommen. Die Haptizität des Cp^* -Liganden ist daher mit η^2 oder η^3 zu beschreiben. DFT-Rechnungen (AIM- und ELI-D-Berechnungen), die an der experimentell ermittelten sowie an der geometrieoptimierten Struktur von **18** durchgeführt wurden, legen nahe, dass es sich um eine η^2 -Koordination handelt.^[17] Der unsymmetrische Koordinationsmodus des Cp^* -Liganden wird durch eine *Ring Slippage* von 0.53 Å widergespiegelt. Zum Vergleich beträgt die *Ring Slippage* der beiden η^5 -gebundenen Cp^* -Liganden in $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) 0.09 Å, während für den verbrückenden $\eta^1(\pi)$ -gebundenen Cp^* -Ring in **11** ein Wert von 1.09 Å (gemittelt) gefunden wird. Als Indiz für eine π -Koordination des Cp^* -Liganden in Komplex **18** ist die relativ geringe Variation in den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen der Ringkohlenstoffatome mit $\Delta d = 0.03$ Å zu betrachten.¹³ Der $\text{iPr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ -Ligand koordiniert mit einer Zink-Phosphor-Bindungslänge von 2.3267(9) Å sowie einer Zink-Stickstoff-Bindungslänge von 2.172(2) Å an das Zinkatom. Die relevanten Bindungslängen und -winkel der Festkörperstruktur von Komplex **18** sind in Tab. 2.2 zusammengefasst.

¹³ Δd ist die Differenz zwischen der längsten und der kürzesten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Kations in $[\text{Zn-Cp}^*\{i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**). Es sind die Parameter für nur eine der beiden Positionen des Cp^* -Rings angegeben. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Zn1-P1	2.3267(9)	Zn1-C14	2.231(4)
Zn1-N1	2.172(2)	Zn1-C12	2.333(4)
Zn1-C13	2.119(3)		
Bindungswinkel [°]			
P1-Zn1-N1	86.85(7)	N1-Zn1-C13	112.79(12)
P1-Zn1-C13	156.81(11)	Zn1-C13-C _g	69.8
Ring Slippage [Å]			
Zn1-Ring C11–C15	0.53		

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{ZnCp}^*\{i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur zeigt ein Singulettssignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.89$ ppm, das den Protonen der Methylgruppen des Cp^* -Liganden zuzuordnen ist. Somit führen bei Raumtemperatur in Lösung schnelle haptotrope Umlagerungsreaktionen zu einer Äquivalenz der Protonen aller fünf Methylgruppen, die auch bei einer Messtemperatur von 244 K (bei einer Messfrequenz von 300 MHz) weiterhin besteht. Ebenso wird im ^{13}C -NMR-Spektrum von **18** nur ein Signal für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei $\delta = 10.2$ ppm sowie ein Signal für die Ringkohlenstoffatome des Cp^* -Liganden bei $\delta = 112.7$ ppm beobachtet. Letzteres weist eine Tieffeldverschiebung verglichen mit der Resonanz der Ringkohlenstoffatome in $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; $\delta = 109.3$ ppm) auf. Dies könnte auf eine unsymmetrische Koordination (η^2 oder η^3) des Cp^* -Liganden von **18** in Lösung hinweisen, wie sie auch in der Festkörperstruktur gefunden wurde. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist des Weiteren ein Signalsatz für den $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ -Liganden vorhanden. Für das an das Zinkatom koordinierte Phosphoratom wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulettssignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.5$ ppm beobachtet, während das entsprechende Signal von nichtkoordiniertem $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ bei $\delta = 0.6$ ppm liegt. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions sind mit den für Verbindung **11** gefundenen Werten identisch.

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\text{L}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**19**: $\text{L} = \text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$, **20**: $\text{L} = \text{Cy}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{PCy}_2$, **21**: $\text{L} = \text{tmeda}$)

Nach einer ähnlichen Methode, wie sie für die Darstellung von $[\text{ZnCp}^*\{i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**) verwendet wurde, wurden ausgehend von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) und den entsprechenden Ligandvorläufern die kationischen Komplexe $[\text{ZnCp}^*\text{L}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**19**: $\text{L} = \text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$, **20**: $\text{L} = \text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$, **21**: $\text{L} = \text{tmeda}$) synthetisiert (Abb. 2.20). Die drei Verbindungen **19–21** sind sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich. So wurden die Komplexe **19–21** nach der Aufarbeitung in Form hellgelber Feststoffe erhalten, die durch variierende Mengen HCp^* (10–25 mol%) verunreinigt waren. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte mittels NMR-Spektroskopie (bei **19** und **20** mittels ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, bei **21** mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie). Die NMR-Spektren deuten darauf hin, dass die Strukturen der Verbindungen **19–21** in Lösung dynamischen Prozessen unterliegen. So wird in den ^1H -NMR-Spektren nur ein Signal für die Protonen der Methylgruppen des Cp^* -Liganden beobachtet. Wird der (*in situ* hergestellte) Tripeldeckerkomplex **11** mit einem geringen Überschuss (1.5 eq) der Phosphane $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$ oder $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$ umgesetzt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch vermessen, lassen sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zwei Signale detektieren. Während sich eines der Signale den Phosphoratomen der P,P-Donorliganden in den Komplexen **19** bzw. **20** zuordnen lässt, wird die zweite Resonanz durch das jeweilige nichtkoordinierte Phosphan hervorgerufen. Es findet somit kein bezüglich der NMR-Zeitskala schneller Austausch zwischen koordiniertem und freiem Phosphan statt, was als Indiz für eine bidentate Koordination der Phosphanliganden gedeutet werden kann. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **19–21** konnten nicht erhalten werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sie eine ähnliche Struktur wie Komplex **18** aufweisen.

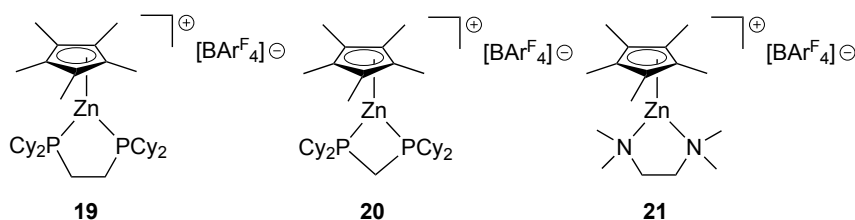


Abbildung 2.20: Kationische Komplexe $[\text{ZnCp}^*\text{L}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**19**: $\text{L} = \text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$, **20**: $\text{L} = \text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$, **21**: $\text{L} = \text{tmeda}$).

2.3.4 Reaktionen von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Nickelocen- nen

Im Hinblick auf die gemischtmetallischen Verbindungen, die ausgehend von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) durch Umsetzung mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen erhalten werden (siehe Abschnitt 2.1.1),^[16] wurde die Reaktivität des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) gegenüber den Nickelocen- (**22**) und $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) untersucht. Diese Umsetzungen führten jedoch nicht zur Bildung gemischtmetallischer Verbindungen. Wie nachfolgend erläutert wird, unterscheiden sich die beiden Nickelkomplexe **22** und **23** in ihrer Reaktivität gegenüber Komplex **11** deutlich voneinander.

Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit $[\text{NiCp}_2]$ (**22**)

Bei Zugabe einer dunkelgrünen Lösung des Komplexes $[\text{NiCp}_2]$ (**22**; 1 eq) in 1,2-Difluorbenzol zu einer gelben Lösung von *in situ* erzeugtem Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur entstand eine rotbraun gefärbte Lösung. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung zeigten die Bildung des Nickel-Tripeldeckerkomplexes $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**14a**) (Abb. 2.21). Außerdem sind in den NMR-Spektren der Reaktionslösung nicht umgesetzter Komplex **11** sowie HCp^* nachzuweisen, wobei das Stoffmengenverhältnis der Verbindungen **14a** und **11** etwa 1:1.2 beträgt. Der Nickel-Tripeldeckerkomplex **14a** wurde durch Vergleich der NMR-Daten mit den für $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BF}_4]^-$ (**14**) in der Literatur angegebenen Daten identifiziert.^[26a] Um eine sichere Zuordnung zu ermöglichen, wurde außerdem eine Vergleichsprobe von Komplex **14a** hergestellt, indem $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) mit $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ im Stoffmengenverhältnis von 2:1 in 1,2-Difluorbenzol im NMR-Maßstab umgesetzt wurde. Die NMR-spektroskopischen Daten des auf diesem Weg erhaltenen Komplexes **14a** stimmen mit denen des Reaktionsprodukts der Umsetzung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) überein.

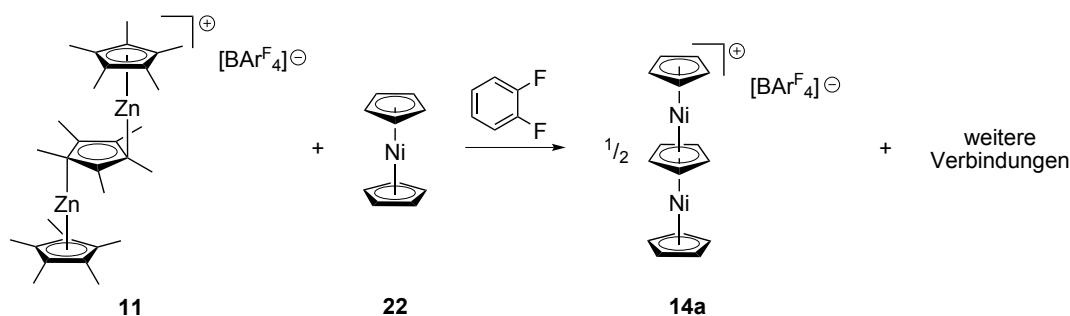


Abbildung 2.21: Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit $[\text{NiCp}_2]$ (**22**), die u. a. zur Bildung des Komplexes $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**14a**) führt.

Um weitere Hinweise auf die Identität der in der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) gebildeten Produkte zu erhalten, wurden LIFDI-TOF-Massenspektren der Reaktionslösung gemessen. Die Bildung der Verbindung $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**14a**) lässt sich durch einen Peak bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von m/z 311 für das $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+$ -Kation nachweisen. Dieses Signal weist das zu erwartende Isotopenmuster auf. Des Weiteren ist ein Peak bei m/z 258 vermutlich dem Molekülion des Nickelkomplexes $[\text{NiCp}^*\text{Cp}]$ zuzuordnen. Es ist daher anzunehmen, dass die Reaktion von Komplex **11** mit **22** nicht selektiv zur Bildung des Nickel-Tripeldeckerkomplexes **14a** führt, sondern dass weitere, paramagnetische Nickelverbindungen gebildet werden, die NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar waren. Mit Ausnahme des nicht umgesetzten Komplexes **11** ließen sich keine Zinkverbindungen identifizieren.

Die Bildung von Verbindung $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**14a**) erfolgt vermutlich durch Abstraktion eines Cp-Liganden des Komplexes $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) durch das stark elektrophile $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kation von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**). Die Koordination eines möglicherweise intermediär gebildeten $[\text{NiCp}]^+$ -Kations durch ein weiteres Molekül **22** liefert den Nickel-Tripeldeckerkomplex **14a**.

Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**)

Während in der Reaktion des Zink-Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) der Nickel-Tripeldeckerkomplex $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**14a**) gebildet wird, wird in der Umsetzung von Komplex **11** mit $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) eine grundlegend andere Reaktivität beobachtet. Ausgehend von der Zink(II)-Verbindung **11** und dem Nickel(II)-Komplex **23** in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 werden in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur der Nickel(III)-Komplex $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**24**), $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) sowie metallisches Zink gebildet (Abb. 2.22). Somit findet eine Redoxreaktion statt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte mit den nachfolgend beschriebenen Methoden.

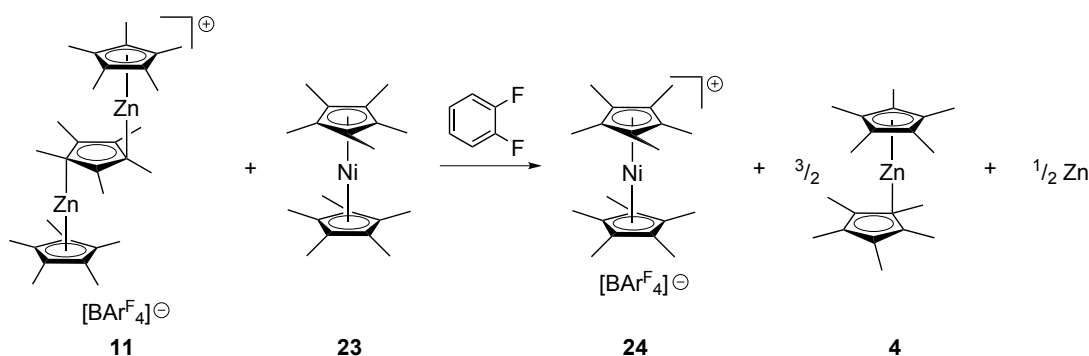


Abbildung 2.22: Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) unter Bildung von $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**24**).

Bei Zugabe des dunkelgrünen Feststoffs $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) zu einer gelben Lösung des Zink-Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur entstand eine rotbraune Reaktionsmischung. Nach einigen Minuten war die Bildung schwarzer Partikel in der Reaktionsmischung zu beobachten. Der schwarze Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und mit *n*-Hexan gewaschen. Mittels EDX-Spektroskopie (Energiedispersiver Röntgenspektroskopie) wurde die elementare Zusammensetzung des schwarzen Feststoffs untersucht. Diese Untersuchung zeigte, dass die Probe hauptsächlich Zink enthielt. Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei dem schwarzen Feststoff um metallisches Zink handelt.

Die nach Abtrennen des schwarzen Niederschlags erhaltene rotbraune Lösung wurde im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der resultierende orangebraune Rückstand wurde mit *n*-Hexan gewaschen, wobei die Waschlösung eine hellgelbe Färbung aufwies. Nachdem die flüchtigen Bestandteile der Waschlösung im Vakuum entfernt worden waren, wurde ein hellgelber Feststoff erhalten, der mittels NMR-Spektroskopie als $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) identifiziert wurde.

Der Rückstand des Waschens mit *n*-Hexan wurde im Vakuum getrocknet, was den Nickelkomplex $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**24**) in Form eines dunkelorangeen Feststoffs mit einer Ausbeute von 86 % ergab. Die Reinheit des Produkts konnte mittels Elementaranalyse belegt werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **24** zeigen nur die charakteristischen Signale des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions. Für das $[\text{NiCp}^*_2]^+$ -Kation konnten keine Signale identifiziert werden. Dies ist vermutlich auf den Paramagnetismus des $[\text{NiCp}^*_2]^+$ -Kations zurückzuführen. Die Charakterisierung von Verbindung **24** erfolgte auch mittels hochaufgelöster ESI-Massenspektrometrie. Im ESI(+)-Massenspektrum kann ein Peak bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von m/z 328.1695 (berechnet: m/z 328.1696) dem $[\text{NiCp}^*_2]^+$ -Kation zugeordnet werden.

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**24**) in 1,2-Difluorbenzol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Der Komplex **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Pro Formeleinheit sind zwei Moleküle 1,2-Difluorbenzol in der Festkörperstruktur vorhanden. Die $[\text{NiCp}^*_2]^+$ -Kationen und die $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anionen liegen separiert voneinander vor, da keine kurzen interatomaren Abstände ausgebildet werden. Im $[\text{NiCp}^*_2]^+$ -Kation ist das Nickelzentralatom durch zwei parallele, η^5 -gebundene Cp^* -Liganden in gestaffelter Anordnung koordiniert (Abb. 2.23). In der Literatur wurden bereits die durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelten Festkörperstrukturen der Verbindungen $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{C}_{60}]^- \cdot \text{CS}_2$ und $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{HTCNQF}_4]^-$ ($[\text{HTCNQF}_4]^- = [p-((\text{NC})_2\text{C})\text{C}_6\text{F}_4\text{CH}(\text{CN})_2]^-$) beschrieben.^[33] Da sich die Strukturen der $[\text{NiCp}^*_2]^+$ -Kationen in diesen beiden Verbindungen und in Komplex **24** ähneln, wird keine detaillierte Diskussion der Struktur von **24** vorgenommen.

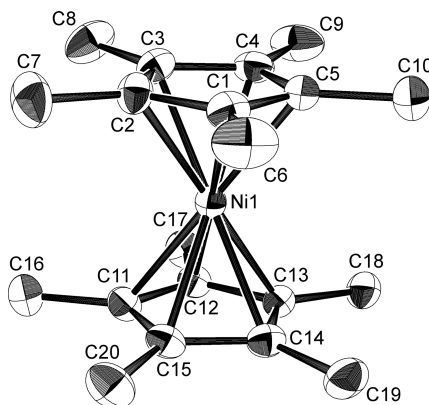


Abbildung 2.23: Struktur des Kations in $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**24**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind das $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion, zwei Moleküle 1,2-Difluorbenzol sowie die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Bildung von $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**24**) ausgehend von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) und $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) erfolgt in einer Redoxreaktion, wobei vermutlich der Transfer eines Elektrons von **23** zum kationischen Komplex **11** erfolgt. Dabei wird aus dem Nickel(II)-Komplex **23** die Nickel(III)-Verbindung **24** gebildet. In der Literatur wurde beschrieben, dass die Oxidation von $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) zu $[\text{NiCp}^*_2]^+$ -Kationen bereits durch Reaktion mit milden Oxidationsmitteln erfolgt.^[34] Die Oxidation von Komplex **23** geht mit einer Reduktion des $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations einher, wobei $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und metallisches Zink gebildet werden. Möglicherweise entsteht intermediär eine Zink(I)-Verbindung. Das Radikal $\{\text{ZnCp}^*\}^\bullet$ wurde als Intermediat in der Synthese des Dizinkocens $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) postuliert.^[11] In der Reaktion von Komplex **11** mit **23** war die Bildung von **5** jedoch nicht nachweisbar. Stattdessen trat eine Disproportionierung zu elementarem Zink und Zink in der Oxidationsstufe +II in Form von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) auf.

Zusammenfassend sind für die beiden Nickelocene $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) und $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber dem Zink-Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) festzustellen. Der Komplex $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) reagiert unter Abstraktion eines Cp-Liganden durch Verbindung **11** zu dem Nickel-Tripeldeckerkomplex $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**14a**). Dies belegt die hohe Elektrophilie des Komplexes **11**. Im Gegensatz dazu erfolgt in der Umsetzung von Komplex $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) mit **11** eine Redoxreaktion unter Oxidation von **23** zum Nickel(III)-Komplex $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**24**) sowie unter Reduktion des Zinkkomplexes **11**. Die Unterschiede in den Reaktivitäten der beiden Nickelocene **22** und **23** lassen sich vermutlich auf die leichtere Oxidierbarkeit von Komplex **23** zurückführen.^[34] Die Redoxreaktion unter Bildung von Verbindung **24** offenbart eine erhöhte Reaktivität des kationischen Komplexes **11** gegenüber Reduktionsmitteln im Vergleich zu neutralen Zinkkomplexen. So wurde in einer Blindprobe keine Reaktion

des neutralen Komplexes $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur nachgewiesen.

2.3.5 Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierungen an $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**)

Im Hinblick auf die Reaktivität des Komplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) gegenüber den Nickelocenen $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) und $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) als Elektrophil bzw. als Oxidationsmittel wurden Reaktionen von Verbindung **11** mit anderen Reagenzien, welche als Nukleophil oder Reduktionsmittel reagieren können, untersucht. Das Ziel bestand in der Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen. Dazu wurden Substrate mit reaktiven Element-Wasserstoff-Bindungen eingesetzt. Im Folgenden werden die Umsetzungen von Komplex **11** mit Catecholboran (HBcat ; $\text{cat} = 1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4$) und Triphenylsilan (HSiPh_3) beschrieben. In diesen treten nach Aktivierung der Element-Wasserstoff-Bindungen Redoxreaktionen als Folgereaktionen auf.

Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Catecholboran

Die Zugabe von zwei Äquivalenten Catecholboran zu einer Lösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur führte zunächst zu keiner deutlichen optischen Veränderung der gelben Lösung. Innerhalb der nächsten Stunden trat jedoch die Bildung eines schwarzen Feststoffs in der gelben Lösung auf. Nach einem Tag Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mittels GC/EI-Massenspektrometrie untersucht. Dabei wurde die Bildung von HCp^* sowie zwei weiteren Verbindungen nachgewiesen. Diese beiden Verbindungen wurden anhand ihres Molekülionenpeaks als $\text{B}(\text{cat})(\text{Ar}^{\text{F}})$ (**25**; $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; m/z 332 $[\text{M}]^+$) und BAr^{F}_3 (**26**; m/z 650 $[\text{M}]^+$) identifiziert (Abb. 2.24). Die Isotopenmuster der jeweiligen Signale und die beobachteten Fragmentationenpeaks sind im Einklang mit dem Vorliegen der Verbindungen **25** und **26**. Die Molekülionenpeaks von **25** und **26** konnten ebenfalls in einem LIFDI-TOF-Massenspektrum der Reaktionslösung identifiziert werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen von nicht umgesetztem Komplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) und HCp^* vier Multiplettsignale im aromatischen Bereich des Spektrums. Diese vier Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.24, 8.06, 8.01$ und 7.87 ppm weisen ein Integralverhältnis von ca. 2:6:3:1 auf. Möglicherweise lassen sich die Signale bei $\delta = 8.24$ und 7.87 ppm den *ortho*- bzw. *para*-ständigen Wasserstoffatomen des fluorierten Arylrestes in $\text{B}(\text{cat})(\text{Ar}^{\text{F}})$ (**25**) zuordnen. Entsprechend lassen sich die Signale bei $\delta = 8.06$ und 8.01 ppm den

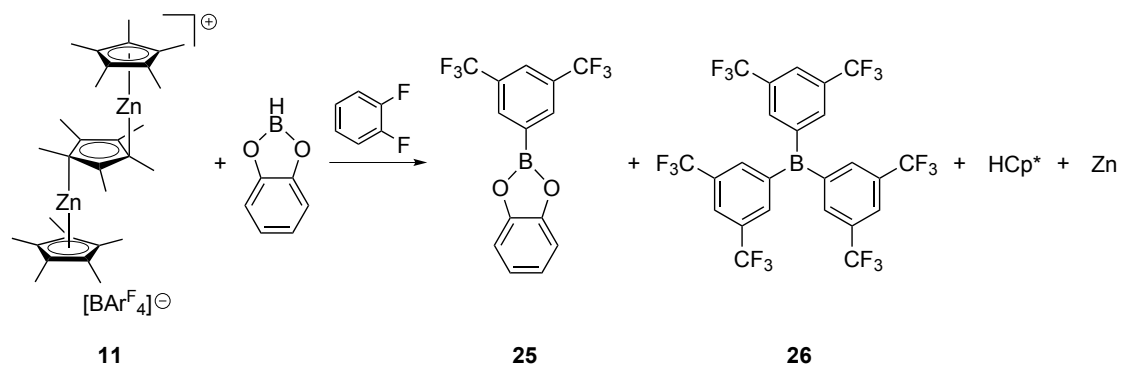


Abbildung 2.24: Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Catecholboran unter Bildung von $\text{B}(\text{cat})(\text{Ar}^{\text{F}})$ (**25**; $\text{cat} = 1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) und BAr^{F}_3 (**26**).

ortho- bzw. *para*-ständigen Wasserstoffatomen in BAr^{F}_3 (**26**) zuweisen.¹⁴ Daher ergibt sich ein Stoffmengenverhältnis von ca. 1:1 für die beiden Verbindungen **25** und **26**. Damit übereinstimmend werden im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale in einem Integralverhältnis von 1:3 gefunden (bei $\delta = -64.15$ bzw. -64.21 ppm), die den beiden Verbindungen **25** und **26** zugeordnet werden können. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lässt sich nicht zur Identifizierung der Produkte heranziehen, da es neben einem scharfen Multiplettsignal für das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -7.0$ ppm nur mehrere sehr stark verbreiterte Signale in dem für dreifach substituierte Borspezies charakteristischen Bereich des Spektrums aufweist. Zu bemerken ist, dass sich weder mittels Massenspektrometrie noch in den NMR-Spektren Catecholboran nachweisen ließ, was auf eine quantitative Umsetzung des Catecholborans hindeutet.

Für die Reaktion des Komplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Catecholboran wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: In einem ersten Schritt erfolgt der Angriff des elektrophilen $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kations oder des $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kations am hydridischen Wasserstoffatom des Catecholborans (Abb. 2.25). Eine kationische Borverbindung tritt dabei vermutlich nicht als Intermediat auf. Stattdessen erfolgt wahrscheinlich eine konzertierte Reaktion mit dem $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion. Unter Spaltung einer Bor-Kohlenstoff-Bindung des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions und Übertragung eines Ar^{F} -Restes werden die beiden Verbindungen $\text{B}(\text{cat})(\text{Ar}^{\text{F}})$ (**25**) und BAr^{F}_3 (**26**) gebildet. In der Literatur wurden ebenfalls Zersetzungsreaktionen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions durch stark elektrophile Kationen beschrieben, die unter Übertragung eines Ar^{F} -Liganden auf das Kation erfolgen.^[30] Dabei wurde auch die Bildung von BAr^{F}_3 (**26**) beobachtet.^[35] Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wurde, erfolgt auch bei der Messung eines LIFDI-TOF-Massenspektrums der Verbindung **11** eine Reaktion der $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kationen mit den $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Gegenionen unter Bildung von **26**.

¹⁴ Aufgrund fehlender Referenzwerte ist eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den Verbindungen $\text{B}(\text{cat})(\text{Ar}^{\text{F}})$ (**25**) und BAr^{F}_3 (**26**) nicht möglich. Die getroffene Zuordnung basiert auf dem Integralverhältnis der Signale.

sowie $[\text{ZnCp}^*\text{Ar}^{\text{F}}]$ und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**). Diese Zersetzungsreaktion von Verbindung **11** lässt sich jedoch in Lösung bei Raumtemperatur nicht beobachten.

Bei der Abstraktion des hydridischen Wasserstoffatoms des Catecholborans durch $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wäre die Bildung von $[\text{ZnHCp}^*]$ sowie $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) zu erwarten. Es konnte jedoch keine der beiden Verbindungen nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass Fischer *et al.* vor Kurzem über die Reaktion des Zinkhydrids $[\text{ZnH}_2]$ mit Komplex **4** zum Dizinkocen $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) berichteten.^[23] Die Bildung von Komplex **5** wurde auf eine (reduktive) Eliminierung von HCp^* aus der intermediär gebildeten Verbindung $[\text{ZnHCp}^*]$ zurückgeführt, wobei durch Reaktion mit einem weiteren Molekül **4** das Dizinkocen **5** entsteht. In der Umsetzung von Komplex **11** mit Catecholboran ließ sich jedoch auch die Bildung von **5** nicht zweifelsfrei nachweisen.¹⁵ Stattdessen wurde die Entstehung eines schwarzen Feststoffs beobachtet, bei dem es sich vermutlich um elementares Zink handelt. Dieses könnte durch Zersetzung von Komplex **5** entstanden sein. Somit ist die Gesamtreaktion von Komplex **11** mit Catecholboran mit einer Redoxreaktion verbunden (Abb. 2.25). In deren Verlauf findet eine Reduktion der Zink(II)-Ionen in Verbindung **11** zu metallischem Zink sowie eine Oxidation des hydridischen Wasserstoffatoms des Catecholborans unter Bildung von HCp^* statt.

¹⁵ In einigen Versuchen ließen sich sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsmischung Signale beobachten, die eine ähnliche chemische Verschiebung wie die Signale von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) in einer Referenzprobe aufwiesen. Eine zweifelsfreie Identifizierung von Verbindung **5** war jedoch nicht möglich.

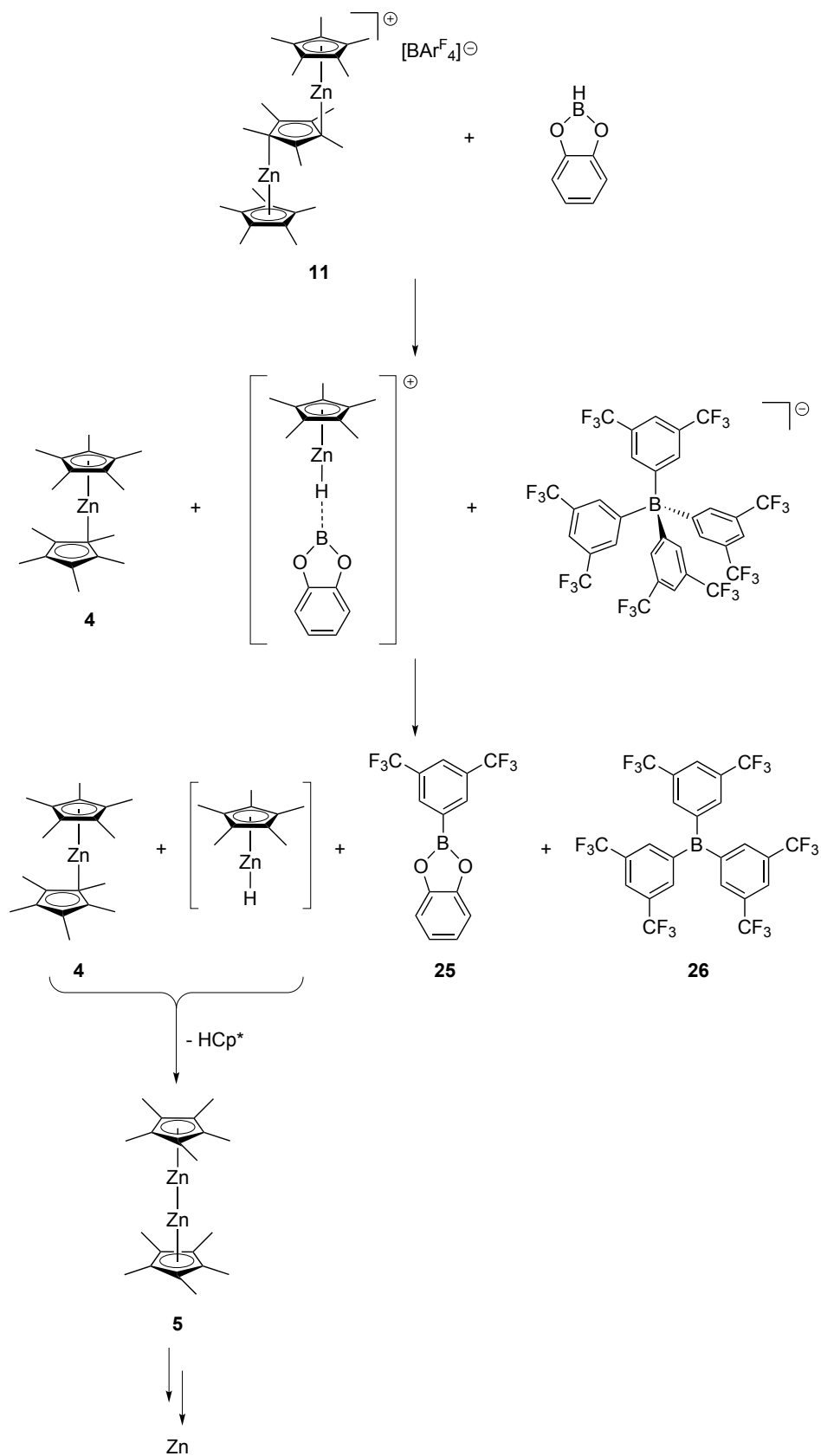


Abbildung 2.25: Möglicher Mechanismus der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Catecholboran.

Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Triphenylsilan

Die Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Triphenylsilan (HSiPh_3) verläuft ähnlich wie die Umsetzung von Komplex **11** mit Catecholboran, jedoch nicht unter Angriff an einer Bor-Kohlenstoff-Bindung des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions. Stattdessen erfolgt vermutlich eine Abstraktion eines Fluoratoms einer der CF_3 -Gruppen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions durch ein möglicherweise intermediär gebildetes Silyliumkation.

Bei Zugabe von 1,2-Difluorbenzol zu einer Mischung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) und Triphenylsilan im Stoffmengenverhältnis von 1:5 bei Raumtemperatur entstand zunächst eine gelbe Reaktionslösung. Innerhalb der nächsten Stunden bildete sich ein schwarzer Niederschlag in der gelben Lösung. ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung nach einem Tag zeigten die Bildung von Triphenylfluorsilan (Ph_3SiF) (Abb. 2.26). Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein Singulettsignal mit Siliziumsatelliten ($^1J(\text{Si},\text{F}) = 282 \text{ Hz}$) bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -170.2 \text{ ppm}$ charakteristisch für Triphenylfluorsilan. Außerdem weisen die NMR-Spektren die Signale von nicht umgesetztem Triphenylsilan, HCp^* sowie von mehreren weiteren nicht identifizierten Verbindungen auf. Im ^{19}F -NMR-Spektrum liegt eine Vielzahl verschiedener Signale im für CF_3 -Gruppen charakteristischen Bereich der chemischen Verschiebung von $\delta = -63.8$ bis -64.5 ppm vor. Das intensivste dieser Signale bei $\delta = -64.2 \text{ ppm}$ weist ungefähr das gleiche Integral auf wie das Signal des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions bei $\delta = -63.4 \text{ ppm}$. Im Tieffeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums sind neben den Resonanzen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions ebenfalls mehrere weitere Signale zu erkennen, wobei jedoch eine teilweise Überlagerung durch die Signale des Triphenylsilans und des Triphenylfluorsilans vorliegt. Die Bildung von Triphenylfluorsilan wurde zusätzlich mittels GC/EI-MS sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie ($m/z 278 [\text{M}]^+$) nachgewiesen.

In der Umsetzung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Triphenylsilan tritt vermutlich ähnlich wie in der Reaktion von Komplex **11** mit Catecholboran eine Abstraktion des Wasserstoffatoms (bzw. Hydrids) des Triphenylsilans durch das $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kation der Verbindung **11** auf. Dies führt wiederum zur Bildung von HCp^* sowie elementarem

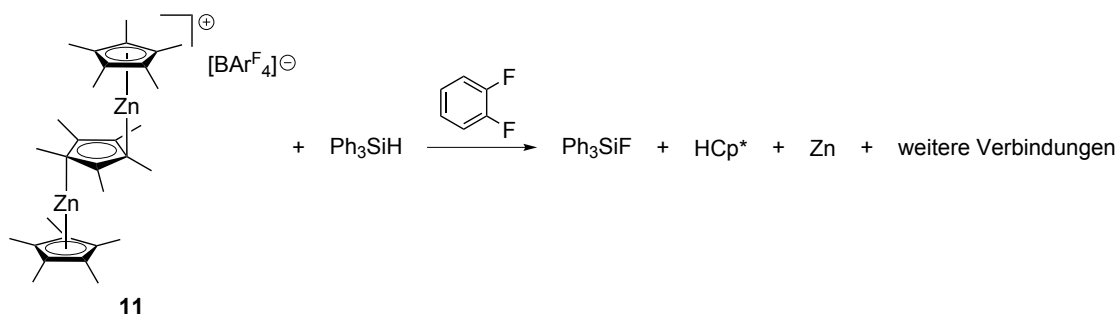


Abbildung 2.26: Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Triphenylsilan.

Zink.¹⁶ Ein Indiz für die Bildung von elementarem Zink ist die beobachtete Entstehung eines schwarzen Niederschlags. Während in der Reaktion von Komplex **11** mit Catecholboran die Spaltung einer der Bor-Kohlenstoff-Bindungen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions erfolgt, liefern die NMR- und Massenspektren der Reaktion von **11** mit Triphenylsilan keine Hinweise auf einen Angriff an einer Bor-Kohlenstoff-Bindung. Stattdessen wird die Bildung von Triphenylfluorsilan beobachtet, was auf einen Angriff eines möglicherweise intermediär gebildeten Silyliumions an den Fluoraten der CF_3 -Gruppen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions hindeutet. Das Auftreten einer Vielzahl neuer Signale im für CF_3 -Gruppen charakteristischen Bereich des ^{19}F -NMR-Spektrums deutet darauf hin, dass das Fluoratom des Triphenylfluorsilans nicht aus dem Lösungsmittel 1,2-Difluorbenzol, sondern aus dem $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion stammt. Somit bilden sich in einer unselektiven Reaktion des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions viele verschiedene Verbindungen.

Zusammenfassend reagiert $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Catecholboran und Triphenylsilan unter Aktivierung der Bor- bzw. Silizium-Wasserstoff-Bindung. In beiden Fällen werden stark elektrophile Spezies gebildet, deren hohe Reaktivität zu Folgereaktionen mit dem schwach koordinierenden Anion führt. Auf Seiten der Zinkverbindungen tritt eine Redoxreaktion unter Bildung von elementarem Zink auf.

¹⁶ Wurde die Reaktionslösung bereits wenige Stunden nach Reaktionsbeginn untersucht, ließen sich in einigen Fällen (analog zu der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Catecholboran) Signale detektieren, die sich möglicherweise dem Dizinkocen $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) zuordnen lassen. Eine zweifelsfreie Identifizierung von Komplex **5** war jedoch auch in dieser Reaktion nicht möglich.

2.4 Fazit

Der kationische Zink-Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) reagiert als Quelle des $\{\text{ZnCp}^*\}^+$ -Kations. Durch Umsetzung mit verschiedenen neutralen Ligandvorläufern (L) ist eine Vielzahl verschiedener Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zugänglich. Obwohl Komplex **11** als Quelle des $\{\text{ZnCp}^*\}^+$ -Kations reagiert, war es nicht möglich, eine Verbindung mit dem „nackten“ (nichtkoordinierten) $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kation zu synthetisieren. Darüber hinaus konnte das $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kation auch massenspektrometrisch nicht detektiert werden. Stattdessen wurden in den Massenspektren von Komplex **11** Folgeprodukte nachgewiesen, die vermutlich durch Zersetzung des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions durch das $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kation entstehen. Dies deutet darauf hin, dass ein $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Kation ohne die Stabilisierung durch zusätzliche Neutralliganden vermutlich zu elektrophil wäre, um in Lösung oder im Festkörper beständig zu sein. Eine Möglichkeit, die Synthese eines Cyclopentadienyl-Zinkkations zu erreichen, besteht im Austausch des Cp^* -Liganden durch einen Cyclopentadienylliganden, der durch sterische und elektronische Effekte die Stabilität eines kationischen Komplexes steigert. Dies ist im folgenden Kapitel (Kap. 3) beschrieben. Ein weiterer Ansatz könnte darin bestehen, anstelle des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions ein noch weniger reaktives Gegenion zu verwenden.

Der Komplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) kann sowohl als Elektrophil als auch als Oxidationsmittel reagieren. Die Reaktivität von Komplex **11** als Oxidationsmittel ist bemerkenswert, da Zink(II)-Verbindungen normalerweise nur durch starke Reduktionsmittel reduziert werden. Dass die Zink(II)-Verbindung **11** mit dem Nickel(II)-Komplex $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) in einer Redoxreaktion reagiert, zeigt die hohe Elektrophilie von **11**. Von großem synthetischen Interesse ist das Potential des Tripeldeckerkomplexes **11** zur Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen. Eine solche Reaktivität wurde in den Umsetzungen von **11** mit Catecholboran oder Triphenylsilan gefunden. Allerdings verliefen diese Reaktionen unselektiv unter Zersetzung des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions. Eine gezielte Funktionalisierung der Aktivierungsprodukte erfordert die Anwesenheit von Substraten, mit denen eine Folge-reaktion zu gewünschten Produkten erfolgen kann. Weitere Versuche zur Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen müssten daher unter der Zugabe von Substraten wie beispielsweise Olefinen durchgeführt werden. Außerdem könnte die Verwendung eines schwach koordinierenden Anions, das chemisch robuster als das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion ist, dazu beitragen, Nebenreaktionen mit dem Gegenion zu verhindern. Das Potential von Verbindung **11** zur Aktivierung weniger reaktiver Element-Wasserstoff-Bindungen sollte Gegenstand weitergehender Untersuchungen sein. Von besonderem Interesse ist dabei die Entwicklung eines katalytischen Prozesses zur Funktionalisierung der aktivierten Verbindungen.

2.5 Experimenteller Teil

2.5.1 Allgemeine Angaben

Arbeitstechnik

Sämtliche Arbeiten wurden, falls nicht anders vermerkt, unter Luft- und Wasserausschluss in einer Inertgasatmosphäre aus Argon durchgeführt. Die Synthesen erfolgten mit Hilfe einer Schlenk-Apparatur oder in einer argongefüllten Glovebox. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch entgast.

Chemikalien

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach in der Literatur veröffentlichten Synthesemethoden hergestellt:

HCp* (1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien)^[36]

[ZnCp*₂] (**4**)^[5a]

[H(OEt₂)₂]⁺[BAr^F₄]⁻^[37]

[H(OEt₂)₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻^[38]

[Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻^[39]

Die übrigen Chemikalien waren kommerziell erhältlich. 1,2-Difluorbenzol wurde von ABCR gekauft, über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert. Wasserfreies Zinkchlorid wurde von Acros Organics bezogen und in der Glovebox gelagert. Pyridin und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) wurden vor Gebrauch über Natriumhydrid getrocknet, destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert. Thioanisol wurde destilliert und über Molsieb (3 Å) aufbewahrt. Die Verbindung *i*Pr₂P(CH₂)₂NMe₂, die nach einer literaturbekannten Methode hergestellt werden kann,^[40] war im Arbeitskreis vorhanden. Cy₂P(CH₂)₂PCy₂ und Cy₂PCH₂PCy₂ wurden von Sigma-Aldrich gekauft. Catecholboran wurde vor der Verwendung im Vakuum umkondensiert.

2.5.2 Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an folgenden NMR-Spektrometern gemessen: Bruker Avance 400, Bruker Avance III 300, Bruker DPX 300. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden an einem Bruker DPX 300- oder einem Bruker Avance II 300-NMR-Spektrometer und die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - sowie die ^{11}B -NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400-Spektrometer aufgenommen. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Messungen bei einer Messtemperatur von 298 K durchgeführt. Bei Verwendung von 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel wurde eine mit C_6D_6 ($[\text{D}_8]$ Toluol in den Tieftemperaturmessungen) als Referenzlösungsmittel befüllte Glaskapillare in das NMR-Rohr gegeben. Die chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren sind auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels mit den angegebenen Referenzwerten kalibriert. Als Referenz für die chemischen Verschiebungen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren diente das ^{13}C -NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels. Für die ^{19}F -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Messungen wurden die externen Standards C_6F_6 ($\delta = -162.9$ ppm), H_3PO_4 (85 %; $\delta = 0.0$ ppm) bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta = 0.0$ ppm) als Referenz verwendet. Für die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen wurden folgende Referenzwerte verwendet:

C_6D_6 : ^1H -NMR: $\delta = 7.15$ ppm ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 128.06$ ppm;
 $[\text{D}_8]$ Toluol: ^1H -NMR: $\delta = 2.09$ ppm ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}$), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 20.43$ ppm ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$).

Die Zuordnung der Signale erfolgte auch mittels ^{13}C -APT- sowie $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC- und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten an Einkristallen an einem Stoe IPDS 2T-Diffraktometer. Weitere Angaben zu den experimentellen Details sind Kap. 6 (Anhang) zu entnehmen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome (SHELXL-97, SHELXL-2013) verfeinert.^[41]

Elementaranalyse

Die Proben wurden unter Inertbedingungen in Silberschiffchen abgefüllt und in einer HEKAtech Euro EA 3000 elemental analyzer-Apparatur verbrannt.

GC-Massenspektrometrie

Die GC-Massenspektren wurden mittels eines Agilent Technologies 6890/5973N GC/MS-Systems aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Trennung erfolgte über eine Kapillarsäule. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (70 eV). Als Detektor wurde ein Quadrupol-Massenanalysator mit Sekundärelektronenvervielfacher genutzt.

LIFDI-TOF-Massenspektrometrie

Die LIFDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Micromass Q-TOF 2-Massenspektrometer mit LIFDI 700-Ionenquelle (Linden CMS) aufgenommen.

ESI-Massenspektrometrie

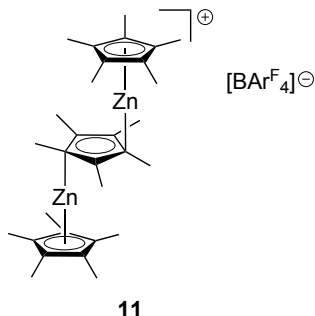
Die hochaufgelösten ESI-Massenspektren wurden an einem Thermo Finnigan LTQ-FT Ultra Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer gemessen.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Messung der EDX-Spektren erfolgte an einem JEOL JSM-6060-Rasterelektronenmikroskop mit Si(Li)-Detektor.

2.5.3 Synthesen

Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**)



Eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 0.50 g, 1.49 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (0.75 g, 0.74 mmol) wurde bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (10 mL) versetzt. Die resultierende gelbe Lösung wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei **11** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten wurde. Ausbeute: 0.83 g, 80 %. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer Lösung von **11** in 1,2-Difluorbenzol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre erhalten werden.

Analytische Daten von Verbindung **11**:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 8.12 (m, br, 8 H; *o*-H), 7.48 (m, br, 4 H; *p*-H), 1.77 (s, 15 H; $\mu\text{-C}_5\text{Me}_5$), 1.74 ppm (s, 30 H; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$).

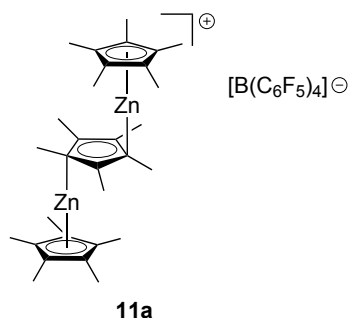
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 162.5 (q, $^1J(\text{C},^{11}\text{B})$ = 50 Hz; *i*-C), 135.1 (s; *o*-C), 129.7 (q, br, $^2J(\text{C},\text{F})$ = 32 Hz; *m*-C), 124.9 (q, $^1J(\text{C},\text{F})$ = 272 Hz; CF_3), 117.6 (m; *p*-C), 109.3 (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), 10.6 (s; $\mu\text{-C}_5\text{Me}_5$), 8.7 ppm (s; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). Das Signal der Ringkohlenstoffatome des verbrückenden Cp^* -Rings ($\delta \approx 117$ ppm) wird durch Lösungsmittelresonanzen überlagert.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -63.3 ppm (s).

LIFDI-TOF-MS (1,2-Difluorbenzol): m/z 650 $[\text{BAr}^{\text{F}}_3]^{\bullet+}$, 533 $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$, 412 $[\text{ZnCp}^*\text{Ar}^{\text{F}}]^{\bullet+}$, 334 $[\text{ZnCp}^*_2]^{\bullet+}$.

Elementaranalyse gef. (ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{57}\text{BF}_{24}\text{Zn}_2$): C, 54.08 (53.20); H, 4.11 (4.10).

Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**)



Zur Synthese von Verbindung **11a** wurden zwei verschiedene Methoden verwendet.

Methode 1: In einem NMR-Rohr wurde eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 20 mg, 0.06 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (25 mg, 0.03 mmol) bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) versetzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegten die Bildung von **11a** sowie HCp^* in einem Stoffmengenverhältnis von ca. 1:1.

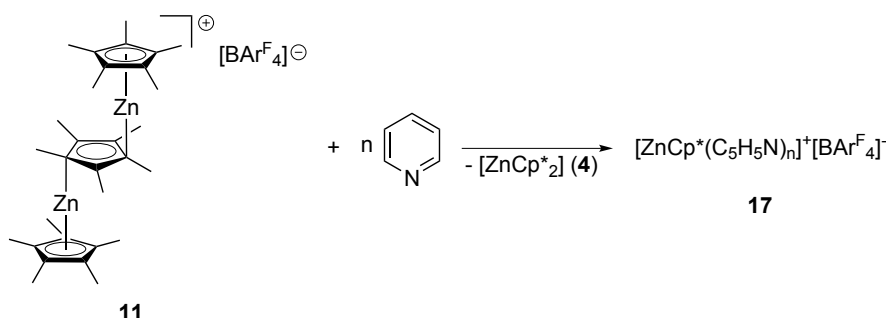
Methode 2: Eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 50 mg, 0.15 mmol) und $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (69 mg, 0.07 mmol) wurde bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (1 mL) versetzt. Dabei entstand zunächst eine dunkelbraune Reaktionslösung, welche sich innerhalb der nächsten Minuten gelb färbte. Nachdem 16 h bei RT gerührt worden war, wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Diese Untersuchungen zeigten, dass Komplex **11a** und Ph_3CH im Stoffmengenverhältnis von etwa 1:1 vorlagen. Außerdem war die Bildung geringer Mengen nicht identifizierter Nebenprodukte zu erkennen. Eine Untersuchung der Reaktionslösung mittels GC/EI-MS zeigte, dass neben Ph_3CH (m/z 244 $[\text{M}]^+$) auch 1,2,3,4-Tetramethylfulven ($\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2$; m/z 134 $[\text{M}]^+$) vorlag.

NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **11a**:

^1H -NMR (300.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 1.77 (s, 15 H; $\mu\text{-C}_5\text{Me}_5$), 1.74 ppm (s, 30 H; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -132.8 (m, br, 8 F; *o*-F), -164.1 (t, $^3J(\text{F},\text{F})$ = 21 Hz, 4 F; *p*-F), -167.9 ppm (m, br, 8 F; *m*-F).

Synthese von $[\text{ZnCp}^*(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**)



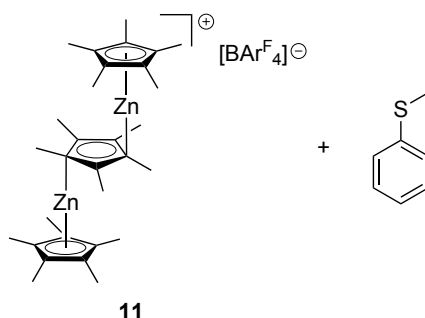
Eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 140 mg, 0.42 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (210 mg, 0.21 mmol) wurde bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (2.5 mL) versetzt. Zu dieser dunkelgelben Lösung wurde bei RT Pyridin (70 μL , 0.87 mmol) gegeben, wobei sich die Reaktionslösung leuchtend gelb färbte. Nachdem 45 min bei RT gerührt worden war, wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 0.20 g eines pulverförmigen gelben Feststoffs erhalten, der $[\text{ZnCp}^*(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1\text{--}3$, laut Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum $n \approx 2.5$) sowie HCp^* (ca. 20 mol%) enthält.

NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **17**:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 8.15$ (m, br, ca. 5 H; ArH, Pyridin), 8.12 (m, br, 8 H; *o*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 7.72 (m, br, ca. 2.5 H; ArH, Pyridin), 7.47 (m, br, 4 H; *p*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 7.33 (m, br, ca. 5 H; ArH, Pyridin), 1.70 ppm (s, 15 H; C_5Me_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 162.5$ (q, $^1J(\text{C},^{11}\text{B}) = 50$ Hz; *i*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 148.4 (s; C_{Ar} , Pyridin), 140.7 (s; C_{Ar} , Pyridin), 135.1 (s; *o*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 129.7 (q, br, $^2J(\text{C},\text{F}) = 32$ Hz; *m*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 126.1 (s; C_{Ar} , Pyridin), 124.9 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 272$ Hz; CF_3 , $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 117.6 (m; *p*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 116.2 (s; C_5Me_5), 11.4 ppm (s; C_5Me_5).

Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Thioanisol



Eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 20 mg, 0.06 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (30 mg, 0.03 mmol) wurde im NMR-Rohr bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (0.6 mL) versetzt.

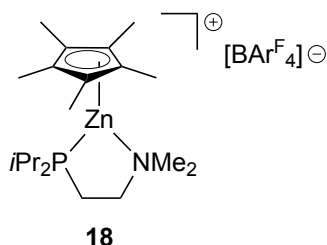
Zu dieser Lösung wurde bei RT Thioanisol (7 μL , 0.06 mmol) gegeben, wobei keine optische Veränderung der gelben Lösung eintrat. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösung, die bei RT sowie bei tiefen Temperaturen bis 245 K gemessen wurden, deuten auf eine reversible Koordination von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) durch Thioanisol hin.

NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung (die Signale von HCp^* und Diethylether sind nicht angegeben):

^1H -NMR (300.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, $[\text{D}_8]$ Toluol-Kap.): δ = 8.11 (m, br, 8 H; *o*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 7.49 (m, br, 4 H; *p*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 2.20 (s, 6 H; SMe), 1.75 ppm (s, 45 H; C_5Me_5). Die Signale der Protonen des Phenylrings des Thioanisols sind teilweise durch die Resonanzen des Lösungsmittels überlagert und werden daher nicht angegeben.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 1,2-Difluorbenzol, $[\text{D}_8]$ Toluol-Kap.): 109.4 (v br; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), 14.9 (v br; SMe), 10.6 (v br; $\mu\text{-C}_5\text{Me}_5$), 8.7 ppm (v br; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). Die Signale des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions sind nicht angegeben. Die Signale der Phenylgruppe von Thioanisol konnten nicht identifiziert werden.

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\{i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**18**)



Eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 0.20 g, 0.60 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (0.30 g, 0.30 mmol) wurde bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (4 mL) versetzt. Zu dieser gelben Lösung wurde $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (95 μL , 0.45 mmol) gegeben und die resultierende hellgelbe Lösung wurde 30 min bei RT gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (4 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.32 g eines hellgelben Feststoffs erhalten, der aus Verbindung **18** sowie variierenden Anteilen HCp^* (10–20 mol%) bestand. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **18** konnten durch langsames Verdampfen einer Lösung in 1,2-Difluorbenzol bei -30°C unter Argonatmosphäre erhalten werden.

NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **18**:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 8.12 (m, br, 8 H; *o*-H), 7.48 (m, br, 4 H; *p*-H), 2.46–2.38 (m, 2 H; NCH_2), 2.21 (s, 6 H; NMe_2), 1.89 (s, 15 H; C_5Me_5),

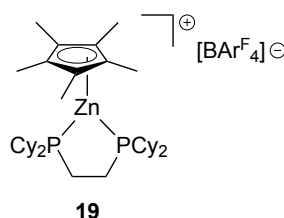
1.91–1.85 (m, 2 H; PCHMe_2), 1.62–1.56 (m, 2 H; PCH_2), 1.02–0.91 ppm (m, 12 H; PCHMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 162.5 (q, $^1J(\text{C},^{11}\text{B})$ = 50 Hz; *i*-C), 135.1 (s; *o*-C), 129.7 (q, br, $^2J(\text{C},\text{F})$ = 32 Hz; *m*-C), 124.9 (q, $^1J(\text{C},\text{F})$ = 272 Hz; CF_3), 117.6 (m; *p*-C), 112.7 (s, br; C_5Me_5), 56.6 (s; NCH_2), 45.0 (s; NMe_2), 21.8 (d, $^1J(\text{C},\text{P})$ = 23 Hz; PCHMe_2), 18.0 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 5 Hz; PCHMeMe), 16.8 (s; PCHMeMe), 13.5 (d, $^1J(\text{C},\text{P})$ = 23 Hz; PCH_2), 10.2 ppm (s; C_5Me_5).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -63.3 ppm (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 2.5 ppm (s).

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\{\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2\}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**19**)



Eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 0.20 g, 0.60 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (0.30 g, 0.30 mmol) wurde bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (4 mL) versetzt. Zu dieser gelben Lösung wurde der Feststoff $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$ (189 mg, 0.45 mmol) gegeben und die resultierende hellgelbe Lösung wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (4 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 0.43 g eines hellgelben Feststoffs erhalten, welcher aus Verbindung **19** und variierenden Anteilen HCp^* (10–20 mol%) bestand.

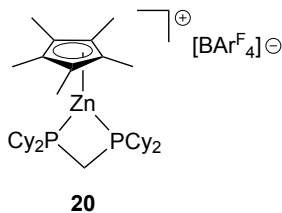
NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **19**:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 8.12 (m, br, 8 H; *o*-H), 7.48 (m, br, 4 H; *p*-H), 1.91 (s, 15 H; C_5Me_5), 1.89–1.51 (m, 28 H; Cy), 1.28–0.98 ppm (m, 20 H; Cy, CH_2).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -63.3 ppm (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -10.8 ppm (s).

Synthese von $[\text{ZnCp}^*(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**20**)



Eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 0.20 g, 0.60 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (0.30 g, 0.30 mmol) wurde bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (4 mL) versetzt. Der Feststoff $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$ (182 mg, 0.45 mmol) wurde zu der gelben Lösung gegeben und die erhaltene hellgelbe Lösung wurde 30 min bei RT gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (4 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 0.37 g eines hellgelben Feststoffs erhalten, der aus Komplex **20** und variierenden Anteilen HCp^* (10–20 mol%) bestand.

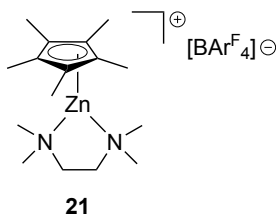
NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **20**:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 8.12 (m, br, 8 H; *o*-H), 7.48 (m, br, 4 H; *p*-H), 1.91 (s, 15 H; C_5Me_5), 1.88–1.04 ppm (m, 46 H; Cy, CH_2).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -63.3 ppm (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 67.0 ppm (s).

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\{\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**21**)



$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 500 mg, 0.36 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (4 mL) gelöst und mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (108 μL , 0.72 mmol) versetzt. Die resultierende hellgelbe Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung wurden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (10 mL + 3 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 0.37 g eines hellgelben Feststoffs erhalten. Dieser bestand aus Komplex **21** sowie HCp^* (ca. 25 mol%).

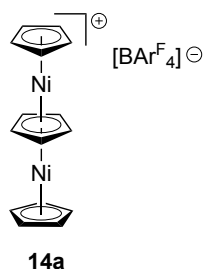
NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **21**:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 8.10 (m, br, 8 H; *o*-H), 7.46 (m, br, 4 H; *p*-H), 2.47 (s, br, 4 H; NCH_2), 2.31 (s, br, 12 H; NMe_2), 1.93 ppm (s, 15 H;

C_5Me_5).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 162.5$ (q, $^1J(C,^{11}B) = 50$ Hz; *i*-C), 135.1 (s; *o*-C), 129.7 (q, br, $^2J(C,F) = 32$ Hz; *m*-C), 124.9 (q, $^1J(C,F) = 272$ Hz; CF_3), 117.6 (m; *p*-C), 112.0 (s; C_5Me_5), 55.9 (s, br; NCH_2), 46.9 (s, br; NMe_2), 10.0 ppm (s; C_5Me_5).

Bildung von $[Ni_2Cp_3]^+[BAr^F_4]^-$ (**14a**)



In einem NMR-Rohr wurde eine Mischung von $[ZnCp^*_2]$ (**4**; 20 mg, 0.06 mmol) und $[H(OEt_2)_2]^+[BAr^F_4]^-$ (30 mg, 0.03 mmol) bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (0.3 mL) versetzt. Zu dieser gelben Lösung wurde eine dunkelgrüne Lösung von $[NiCp_2]$ (**22**; 6 mg, 0.03 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (0.3 mL) gegeben. Dabei entstand eine rotbraune Lösung, welche NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Neben den Signalen von $[Zn_2Cp^*_3]^+[BAr^F_4]^-$ (**11**) und HCp^* waren in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren Signale zu beobachten, die sich Verbindung **14a** zuordnen lassen. Das Stoffmengenverhältnis von **11** zu **14a** betrug ungefähr 1.2:1.

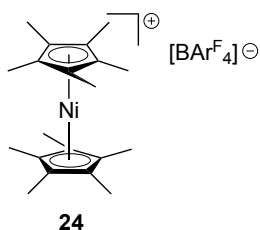
Analytische Daten des Kations in Verbindung **14a**:

1H -NMR (300.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 5.17$ (s, 10 H; Cp terminal), 4.37 ppm (s, 5 H; μ -Cp).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 86.5$ (Cp terminal), 65.8 ppm (μ -Cp).

LIFDI-TOF-MS (1,2-Difluorbenzol): m/z 311 $[Ni_2Cp_3]^+$.

Synthese von $[NiCp^*_2]^+[BAr^F_4]^-$ (**24**)



$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 400 mg, 0.29 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (4 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei RT $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**; 94 mg, 0.29 mmol) als Feststoff gegeben, wobei sich die zuvor gelbe Lösung sofort rotbraun färbte. Nach einigen Minuten war die Bildung schwarzer Partikel sichtbar. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die rotbraune Lösung vom schwarzen Niederschlag abfiltriert. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (10 mL + 3 x 5 mL) gewaschen. (Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Waschlösung wurde ein hellgelber Feststoff erhalten, der NMR-spektroskopisch als $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) identifiziert wurde.) Durch Trocknen des Waschrückstands im Vakuum wurde Komplex **24** in Form eines dunkelorange Feststoffs erhalten. Ausbeute: 294 mg, 86 %. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **24** in 1,2-Difluorbenzol bei -30 °C unter Argonatmosphäre erhalten.

Analytische Daten von Verbindung **24**:

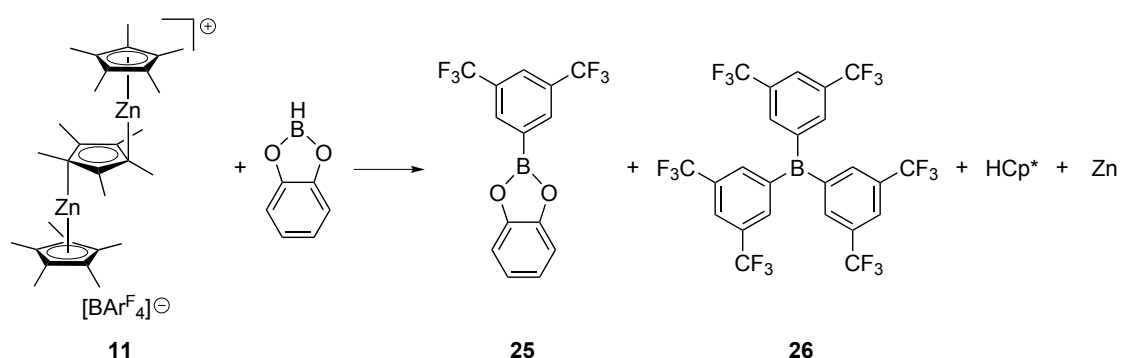
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 8.12 (m, br, 8 H; *o*-H), 7.48 ppm (m, br, 4 H; *p*-H). Es konnten keine Signale des Kations identifiziert werden, was sich vermutlich darauf zurückführen lässt, dass das Kation paramagnetisch ist.

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -63.3 ppm (s).

Elementaranalyse gef. (ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{BF}_{24}\text{Ni}$): C, 51.31 (52.38); H, 3.64 (3.55).

ESI(+)-MS (1,2-Difluorbenzol) gef. (ber.): m/z 328.1695 (328.1696) $[\text{NiCp}^*_2]^+$.

Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Catecholboran



Zu einer gelben Lösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 200 mg, 0.14 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) wurde bei RT Catecholboran (34 mg, 0.28 mmol) als farblose Flüssigkeit gegeben. Innerhalb der nächsten Stunden bildete sich in der gelben Lösung ein schwarzer Niederschlag. Nachdem 29 h bei RT gerührt worden war, wurde die klare gelbe Reaktionslösung über dem schwarzen Präzipitat mittels NMR-Spektroskopie vermessen. Dies lieferte Hinweise auf das Vorliegen der Verbindungen $\text{B}(\text{cat})(\text{Ar}^{\text{F}})$ (**25**;

cat = 1,2-O₂C₆H₄, Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) und BAr^F₃ (**26**) im Stoffmengenverhältnis von ca. 1:1. Außerdem waren nicht umgesetzter Komplex **11** sowie HCp* nachweisbar. Die Verbindungen **25** und **26** wurden ebenfalls durch GC/EI-MS- und LIFDI-TOF-MS-Untersuchungen der Reaktionslösung identifiziert.

Analytische Daten zu den Verbindungen **25** und **26** in der Reaktionslösung:

¹H-NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C₆D₆-Kap.): δ = 8.24 (m, br, 2 H; *o*-H, **25**), 8.06 (m, br, 6 H; *o*-H, **26**), 8.01 (m, br, 3 H; *p*-H, **26**), 7.87 ppm (m, br, 1 H; *p*-H, **25**). Die Zuordnung der Signale zu den Verbindungen **25** und **26** basiert auf den Integralverhältnissen der Signale, ist aber nicht eindeutig. Die Signale der Protonen des Catecholrestes von Verbindung **25** sind vermutlich durch Lösungsmittelresonanzen überlagert.

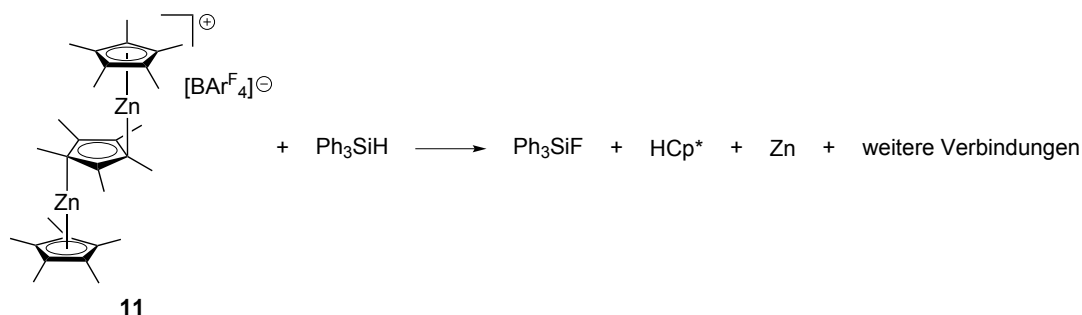
¹⁹F-NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C₆D₆-Kap.): δ = -64.2 (s; **25**), -64.2 ppm (s; **26**).

LIFDI-TOF-MS (1,2-Difluorbenzol): *m/z* 332 [B(cat)(Ar^F)]^{•+}, 650 [BAr^F₃]^{•+}.

GC/EI-MS für **25**: *m/z* 332 [M]⁺, 313 [M - F]⁺.

GC/EI-MS für **26**: *m/z* 650 [M]⁺, 631 [M - F]⁺, 437 [M - Ar^F]⁺, 388.

Reaktion von [Zn₂Cp*₃]⁺[BAr^F₄]⁻ (**11**) mit Triphenylsilan



Die Feststoffe [Zn₂Cp*₃]⁺[BAr^F₄]⁻ (**11**; 100 mg, 0.07 mmol) und Triphenylsilan (93 mg, 0.36 mmol) wurden zusammengegeben und bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (3 mL) versetzt. Die resultierende gelbe Lösung wurde bei RT gerührt, wobei sich innerhalb der nächsten Stunden ein schwarzer Niederschlag bildete. ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung nach 22 h zeigten, dass Triphenylfluorsilan (Ph₃SiF), nicht umgesetztes Triphenylsilan, HCp* sowie eine Vielzahl weiterer nicht identifizierter Produkte vorlagen. Triphenylfluorsilan konnte zusätzlich mittels GC/EI-MS und LIFDI-TOF-Massenspektrometrie (*m/z* 278 [M]⁺) nachgewiesen werden.

2.6 Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, Deutschland, **2007**, S. 1850–1863.
- [2] (a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; (b) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237–2244; (c) P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, *22*, 1562–1576.
- [3] E. O. Fischer, H. P. Hofmann, A. Treiber, *Z. Naturforsch. B* **1959**, *14*, 599–600.
- [4] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 123–130.
- [5] (a) R. Blom, J. Boersma, P. H. M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand. A* **1986**, *40*, 113–120; (b) R. Blom, A. Haaland, J. Weidlein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 266–267; (c) B. Fischer, P. Wijkens, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, P. H. M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 223–233.
- [6] R. Fernández, E. Carmona, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3197–3206.
- [7] R. Fernández, A. Grirrane, I. Resa, A. Rodríguez, E. Carmona, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, J. M. López del Amo, H.-H. Limbach, A. Lledós, F. Maseras, D. del Río, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 924–935.
- [8] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 165–173.
- [9] (a) A. Haaland, S. Samdal, N. V. Tverdova, G. V. Girichev, N. I. Giricheva, S. A. Shlykov, O. G. Garkusha, B. V. Lokshin, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 351–358; (b) O. G. Garkusha, B. V. Lokshin, G. K. Borisov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 59–65.
- [10] J. M. Lopez del Amo, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, I. Resa, R. Fernández, E. Carmona, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3557–3565.
- [11] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693–703.
- [12] I. Resa, E. Álvarez, E. Carmona, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1827–1831.
- [13] (a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138; (b) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247; (c) T. Li, S. Schulz, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3759–3771.
- [14] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, *28*, 1590–1592.
- [15] D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 821–824, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 807–810.

- [16] (a) P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1985**, 4, 680–683; (b) B. Fischer, H. Kleijn, J. Boersma, G. van Koten, A. L. Spek, *Organometallics* **1989**, 8, 920–925; (c) T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R. W. Seidel, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 798–802, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 772–776; (d) T. Bollermann, C. Gemel, R. A. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 537–555.
- [17] S. Mebs, M. A. Chilleck, S. Grabowsky, T. Braun, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 11647–11661.
- [18] E. S. J. Robles, A. M. Ellis, T. A. Miller, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3247–3258.
- [19] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1991**, 10, 3781–3785.
- [20] (a) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 983–996; (b) I. D. Gridnev, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1798–1818.
- [21] D. A. Walker, T. J. Woodman, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2003**, 22, 797–803.
- [22] M. A. Chilleck, Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, **2010**.
- [23] K. Freitag, H. Banh, C. Ganesamoorthy, C. Gemel, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10540–10544.
- [24] T. R. O’Toole, J. N. Younathan, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3923–3926.
- [25] (a) A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 187–197; (b) S. K. Ghag, M. L. Tarlton, E. A. Henle, E. M. Ochoa, A. W. Watson, L. N. Zakharov, E. J. Watson, *Organometallics* **2013**, 32, 1851–1857; (c) A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, J. D. Gorden, A. Voigt, *Chem. Commun.* **2001**, 175–176; (d) A. H. Cowley, J. N. Jones, C. L. B. Macdonald, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 578–582.
- [26] (a) H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1972**, 2, 239–248; (b) A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 949–950, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 930–932; (c) E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald, G. B. Jameson, *Acta Cryst.* **1983**, B39, 607–612.
- [27] E. Alvarez, A. Gorrane, I. Resa, D. del Río, A. Rodríguez, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1318–1321, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1296–1299.
- [28] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, *Organometallics* **1984**, 3, 1187–1190.
- [29] P. Margl, K. Schwarz, P. E. Blöchl, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 683–690.
- [30] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116–2142, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066–2090.
- [31] (a) P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *Science* **2004**, 305, 849–851; (b) P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 757–769; (c) T. Court, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 245–251.

- [32] D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 3772–3776.
- [33] (a) W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9580–9581; (b) X. Wang, L. M. Liable-Sands, J. L. Manson, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *Chem. Commun.* **1996**, 1979–1980.
- [34] (a) U. Kölle, F. Khouzami, H. Lueken, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1178–1196; (b) J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882–1893.
- [35] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807–1808.
- [36] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 42, *Org. Synth.* **1993**, *Coll. Vol. 8*, 505.
- [37] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [38] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammli, H.-G. Stammli, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442–1444.
- [39] J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571.
- [40] H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E. M. Peters, L. Walz, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1548–1558.
- [41] (a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**; (b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**; (c) G. M. Sheldrick, SHELXL-2013, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **2013**.

3 Zinkkomplexe

donorfunktionalisierter

Cyclopentadienylliganden

3.1 Theoretischer Hintergrund

3.1.1 Donorfunktionalisierte Cyclopentadienylliganden

Eine Möglichkeit, die Koordinationseigenschaften von Cyclopentadienylliganden (Cp-Liganden) gezielt zu steuern, besteht im Einbau einer Donorgruppe in eine Seitenkette am Cp-Ring. Diese Donorgruppe ist über eine Spacergruppe mit dem Cp-Ring verbunden (siehe allgemeine Strukturformel in Abb. 3.1).¹ Die Koordination an ein Metallatom kann sowohl über den Cp-Ring als auch über die Donorgruppe erfolgen, sodass der donorfunktionalisierte Cp-Ligand als Chelatligand fungiert.

Eine große Vielfalt dieser donorfunktionalisierten Cp-Liganden und der entsprechenden Metallkomplexe ist bereits bekannt.^[1] Die strukturellen Modifikationsmöglichkeiten auf Seiten des donorfunktionalisierten Cp-Liganden beinhalten u. a. die Variation des Donoratoms, der Substituenten am Donoratom, der anderen Substituenten am Cp-Ring sowie der Länge und Rigidität der Spacergruppe. Am häufigsten werden Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und Schwefelatome als Donoratome eingesetzt. Außerdem können Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, Carbeneinheiten und Arylgruppen als Donorgruppen dienen.^[1a,1g,2] Bei den Substituenten an den Donoratomen handelt es sich

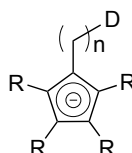


Abbildung 3.1: Allgemeines Strukturmotiv donorfunktionalisierter Cp-Liganden; D = z. B. NMe₂, OMe, PPh₂; R = z. B. H, Me.

¹ Auf Cyclopentadienylliganden, in denen eine Donorgruppe ohne Spacereinheit direkt an den Cp-Ring angebunden ist, soll hier nicht eingegangen werden.

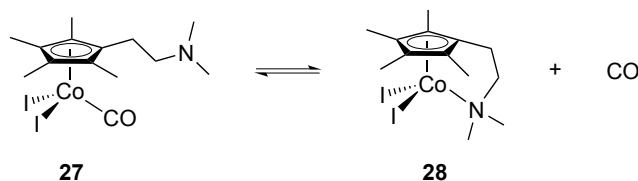


Abbildung 3.2: Gleichgewicht zwischen dem Carbonylkomplex **27** und dem Komplex **28**, der eine intramolekulare Koordination der Aminogruppe an das Cobaltatom aufweist.^[3]

in vielen Fällen um Alkylgruppen. Die Spacereinheit besteht meist aus einer Alkylgruppe, am häufigsten einer Methylen- oder Ethylengruppe. Die übrigen Substituenten am Cp-Ring sind oftmals Wasserstoffatome oder Methylgruppen. Komplexe mit donorfunktionalisierten Cp-Liganden sind für eine Vielzahl von Haupt- und Nebengruppenmetallen sowie für einige Lanthanoidenmetalle bekannt.^[1]

Die Koordinationsmodi donorfunktionalisierter Cp-Liganden sind variabel, wobei prinzipiell zwischen drei verschiedenen Fällen unterschieden werden kann. Einerseits existieren Verbindungen, in denen sowohl der Cp-Ring als auch die Donorgruppe an das Metallatom gebunden sind. Andererseits sind auch Komplexe bekannt, in denen nur der Cp-Ring an das Metallatom koordiniert ist und die Donorgruppe (nahezu) keine Wechselwirkung mit dem Metallzentrum eingeht. Drittens kann eine hemilabile Koordination der Donorgruppe an das Metallatom erfolgen. So kann beispielsweise bei Dissoziation eines anderen Liganden vom Zentralmetall eine Stabilisierung des resultierenden Komplexes durch intramolekulare Koordination der Donorgruppe erfolgen. Dies ist in Abb. 3.2 am Beispiel eines Cobaltkomplexes illustriert. Die Verbindung $[\text{CoCp}^{2\text{N}}(\text{I})_2\text{CO}]$ (**27**; $\text{Cp}^{2\text{N}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$) steht in Anwesenheit eines Überschusses Kohlenmonoxid im Gleichgewicht mit $[\text{CoCp}^{2\text{N}}(\text{I})_2]$ (**28**).^[3] Die durch die Abspaltung des CO-Liganden resultierende freie Koordinationsstelle in Komplex **28** wird durch die intramolekulare Aminogruppe besetzt. Die Möglichkeit einer hemilabilen Koordination der Donorgruppe ist insbesondere für solche katalytischen Prozesse von großem Interesse, in denen reversibel eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum geschaffen werden muss. Die große strukturelle Flexibilität donorfunktionalisierter Cp-Liganden zeigt sich nicht nur in der Möglichkeit einer hemilabilen Koordination, sondern auch darin, dass der Cp-Ring in verschiedenen Haptizitäten an das Metallatom koordinieren kann. So weisen die meisten Komplexe donorfunktionalisierter Cp-Liganden einen η^5 -Bindungsmodus des Cp-Rings auf, während für Komplexe mit Aluminium, Gallium und Indium ein $\eta^1(\sigma)$ -Bindungsmodus des Cp-Rings gefunden wird.^[1a,4]

3.1.2 Zinkkomplexe mit donorfunktionalisierten Cp-Liganden

Obwohl in der Literatur über eine große Anzahl von Komplexen donorfunktionalisierter Cp-Liganden mit verschiedenen Metallen berichtet wurde, sind nur wenige Beispiele mit Zink als Zentralatom bekannt. Darensbourg *et al.* beschrieben die Synthese der dinuklearen Komplexe $[\text{ZnCp}'(\mu\text{-Cl})_2]$ (**29**: $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}i\text{Pr}_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$) und $[\text{ZnCp}''(\mu\text{-OAc})_2]$ (**30a**: $\text{Cp}'' = \text{C}_5\text{H}i\text{Pr}_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, **30b**: $\text{Cp}'' = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{-cyclo-(C}_4\text{H}_8\text{N)}$) (Abb. 3.3).^[5] In den Verbindungen **29** und **30a/b** sind die beiden Zinkatome über Chlorido- bzw. Acetatoliganden verbrückt. Jedes Zinkatom wird außerdem von einem aminofunktionalisierten Cp-Liganden koordiniert, welcher durch den Cp-Ring in einem η^1 -Modus sowie über die Aminogruppe gebunden ist. Die Synthese der Komplexe **29** und **30a/b** erfolgte ausgehend von den entsprechenden Lithiumcyclopentadieniden und Zinkchlorid bzw. Zinkacetat. Die Verbindungen **29** und **30a/b** können als Katalysatoren der Copolymerisation von Kohlendioxid mit Epoxiden genutzt werden. Die katalytische Aktivität erwies sich jedoch als relativ gering.

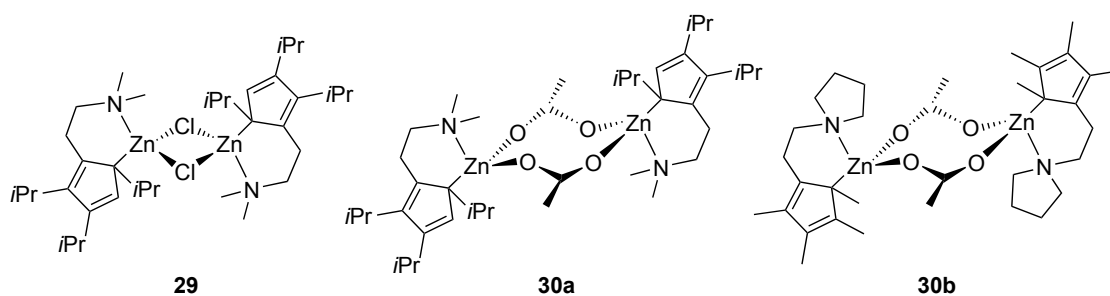


Abbildung 3.3: Dinukleare Zinkkomplexe **29**, **30a** und **30b**.^[5]

Des Weiteren berichteten Otero *et al.* über mehrere Zinkkomplexe Cp-basierter Skorpionatliganden.^[6] Als allgemeines Strukturmotiv sind in diesen Komplexen zwei Pyrazolringe über eine Seitenkette an einen Cp-Ring gebunden. Die Koordination an das Zinkatom erfolgt im η^1 -Modus über den Cp-Ring sowie über jeweils eines der Stickstoffatome der beiden Pyrazolringe. Dies ist in Abb. 3.4 am Beispiel der Verbindung $[\text{ZnMe}(\text{bpzcp})]$ (**31**; $\text{bpzcp} = 2,2\text{-Bis}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{-1,1-diphenylethylcyclopentadienyl}$) verdeutlicht.^[6a] Die synthetisierten Zink-Skorpionatkomplexe wurden erfolgreich als Initiatoren bzw. Katalysatoren der Lactonpolymerisation getestet. Durch Verwendung eines enantiomerenreinen chiralen Skorpionatliganden wurde ausgehend von *rac*-Lactid ein Polylactid erhalten, das einen hohen Anteil isotaktischer Verknüpfungen enthielt.^[6b]

Kang *et al.* beschrieben die Synthese aminofunktionalisierter Dicarbollyl-Zinkkomplexe.^[7] In diesen Verbindungen koordiniert der Dicarbollylligand über einen C_2B_3 -Ring an das zentrale Zinkatom und ist als Analogon zum Cp-Liganden zu betrachten.

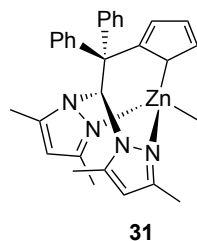


Abbildung 3.4: Skorpionat-Cyclopentadienyl-Zinkkomplex **31**.^[6a]

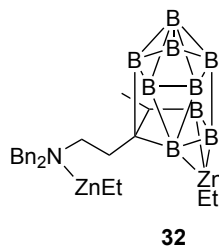


Abbildung 3.5: Dicarbollyl-Zinkkomplex **32**; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome an den Boratomen sowie die übrigen Konnektivitäten innerhalb des C_2B_9 -Polyeders nicht eingezeichnet.^[7]

Da es sich bei dem Dicarbollylliganden um einen dianionischen Liganden handelt, koordiniert die über eine Seitenkette angebundene Aminogruppe nicht an das zentrale Zinkatom, sondern zur Erhaltung der Ladungsneutralität an eine weitere $\{ZnEt\}$ -Einheit. Dies ist in Abb. 3.5 am Beispiel des Komplexes $[(ZnEt)\{MeC_2B_9H_9(CH_2)_2NBn_2\}(ZnEt)]$ (**32**; Bn = Benzyl) gezeigt.

Die dieser Arbeit vorangegangene Diplomarbeit behandelte bereits die Synthese eines aminofunktionalisierten Cyclopentadienyl-Zinkkomplexes.^[8] Die Salzmetathesereaktion des Kaliumcyclopentadienids KCp^{2N} (**33**; $Cp^{2N} = C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2$) mit Zinkchlorid in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 in THF bei Raumtemperatur führte zur Bildung von $[ZnCp^{2N}_2]$ (**34**) (Abb. 3.6). Komplex **34** stellt die erste bekannte Verbindung dar, in der zwei donorfunktionalisierte Cp-Liganden an dasselbe Zinkatom koordinieren, sodass **34** als aminofunktionalisiertes Zinkocen bezeichnet werden kann. Die Charakterisierung von **34** erfolgte NMR-spektroskopisch und mittels einer Röntgenkristallstrukturanalyse. Im Festkörper liegt **34** als mononukleare Verbindung mit bidentat gebundenen Cp^{2N} -Liganden vor. Die Koordination der beiden Cp^{2N} -Liganden an das Zinkatom erfolgt in einem $\eta^1(\sigma)$ -Bindungsmodus über die Cp-Ringe sowie über die Aminogruppen. In Lösung bei Raumtemperatur treten bei Verbindung **34** schnelle dynamische Prozesse auf, die mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht wurden und deren Betrachtung auch Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist (siehe Abschnitt 3.3.2).

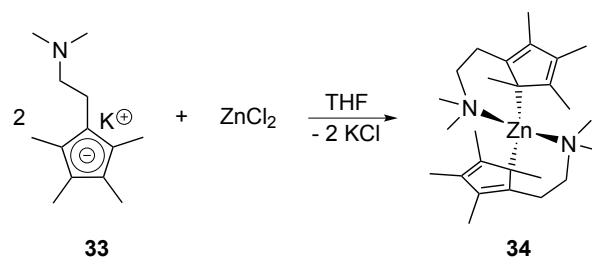


Abbildung 3.6: Synthese des aminofunktionalisierten Zinkocens $[ZnCp^{2N}_2]$ (**34**).^[8]

3.2 Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nach Strategien gesucht werden, eine Stabilisierung neutraler und insbesondere kationischer Zinkverbindungen zu erreichen. Eine interessante Möglichkeit bietet die Verwendung donorfunktionalisierter Cyclopentadienylliganden. Eine Stabilisierung könnte durch eine intramolekulare Koordination der kovalent an den Cp-Ring angebundenen Donorgruppe erfolgen. In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit wurde über die Synthese des aminofunktionalisierten Zinkocens $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**; $\text{Cp}^{2\text{N}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$) berichtet.^[8] Mit dem Ziel der Synthese weiterer Zinkkomplexe des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden soll Komplex **34** mit anderen Zinkverbindungen (ZnEt_2 , $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**), ZnCl_2) umgesetzt werden. Des Weiteren soll eine Variation des donorfunktionalisierten Cp-Liganden erfolgen. Es sollen Zinkkomplexe donorfunktionalisierter Cp-Liganden synthetisiert werden, die sich hinsichtlich der Länge der Seitenkette sowie der Anzahl und Art der Donoratome unterscheiden. Der Einfluss verschiedener donorfunktionalisierter Cp-Liganden auf die Struktur und Reaktivität der gebildeten Zinkkomplexe ist zu untersuchen. Ausgehend von neutralen donorfunktionalisierten Cp-Zinkkomplexen sollen Methoden zur Synthese kationischer Verbindungen entwickelt werden. Von besonderem Interesse ist dabei zu ermitteln, ob in diesen kationischen Komplexen eine intramolekulare Stabilisierung durch die Donorgruppe erfolgt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Synthese donorfunktionalisierter Cp-Ligandvorläufer

Für die Synthese tetramethylsubstituierter donorfunktionalisierter Cyclopentadienderivate existiert ein literaturbekanntes Verfahren,^[9] das bereits für die Darstellung einer Vielzahl dieser Verbindungen verwendet wurde. Es basiert auf dem gleichen Prinzip wie die von Bergman *et al.* entwickelte Synthese von HCp^* .^[10] Bei dieser Methode werden zwei Äquivalente von *in situ* erzeugtem 2-Lithium-2-buten als C_2 -Baustein mit einem Ester als C_1 -Baustein umgesetzt, wobei ein tertiärer Alkohol entsteht (Abb. 3.7). Durch die Verwendung eines entsprechend substituierten Esterderivats ist der Einbau einer Donorgruppe möglich. Der Ringschluss erfolgt in einer darauffolgenden säurekatalysierten Dehydratisierungsreaktion. Dabei entsteht das donorfunktionalisierte Cyclopentadien in der Regel als Mischung von drei Isomeren (Abb. 3.7).

Unter Anwendung der beschriebenen Methode wurden die donorfunktionalisierten Cyclopentadienderivate $\text{HCp}^{2\text{N}}$ (**35**; $\text{Cp}^{2\text{N}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$), $\text{HCp}^{2\text{S}}$ (**36**; $\text{Cp}^{2\text{S}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$), $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**; $\text{Cp}^{3\text{N}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$) und $\text{HCp}^{\text{tmeda}}$ (**38**; $\text{Cp}^{\text{tmeda}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$) synthetisiert (Abb. 3.8). Die Synthesen von $\text{HCp}^{2\text{N}}$ (**35**) und $\text{HCp}^{2\text{S}}$ (**36**) wurden bereits in der Literatur beschrieben und wurden in der vorliegenden Arbeit entsprechend den Literaturvorschriften durchgeführt.^[9,11] Auch über die Darstellung von $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) und $\text{HCp}^{\text{tmeda}}$ (**38**) wurde in der Literatur berichtet.^[12,13] Für die Synthese von $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) wurde in dieser Arbeit jedoch ein leicht unterschiedliches Verfahren verglichen mit der literaturbekannten Synthese angewandt.² Die Synthese von $\text{HCp}^{\text{tmeda}}$ (**38**) wurde in der Literatur nicht im Detail beschrieben und wurde in dieser Arbeit nach der gleichen Methode wie die von $\text{HCp}^{2\text{N}}$ (**35**) und $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) durchgeführt. Die Synthesen von **37** und **38** verliefen mit Ausbeuten von 72 % bzw. 60 %. Aufgrund des Vorliegens von jeweils drei isomeren Formen sind die NMR-Spektren

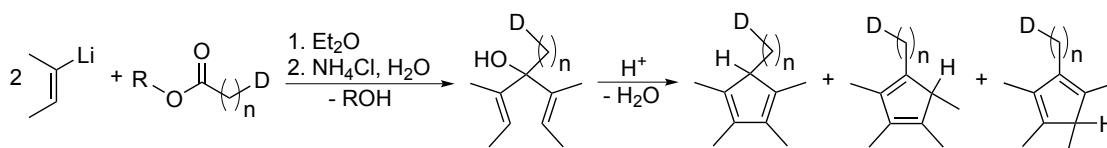


Abbildung 3.7: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese tetramethylsubstituierter donorfunktionalisierter Cyclopentadiene; R = Alkylrest; D = Donorgruppe, z. B. NMe_2 , SMe , $\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$.

² Während in der literaturbekannten Synthese von $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) der bromierte Ester $\text{EtOC(O)(CH}_2)_3\text{Br}$ zur Darstellung des tertiären Alkohols verwendet wird und dieser anschließend in einer nukleophilen Substitution mit Dimethylamin zum aminosubstituierten Alkohol reagiert,^[12] wird in der hier beschriebenen Synthese der aminofunktionalisierte Ester $\text{EtOC(O)(CH}_2)_3\text{NMe}_2$ zur Synthese des Alkohols verwendet.

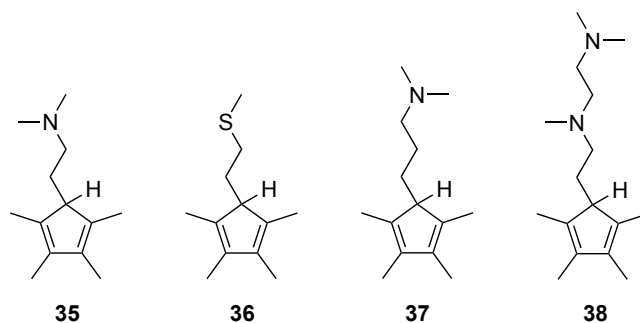


Abbildung 3.8: Donorfunktionalisierte Cyclopentadienderivate $\text{HCp}^{2\text{N}}$ (**35**), $\text{HCp}^{2\text{S}}$ (**36**), $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) und $\text{HCp}^{\text{tmeda}}$ (**38**). Es ist jeweils nur eine von drei isomeren Formen abgebildet.

der Verbindungen **37** und **38** kompliziert. Die Identität der Produkte wurde daher mittels GC/EI-Massenspektrometrie bestätigt.

Synthese der Alkalimetallcyclopentadienide

Zur Einführung von Cp-Liganden in Zinkkomplexe kommen am häufigsten Salzmetathesereaktionen zum Einsatz. Ein solches Verfahren sollte auch auf die donorfunktionalisierten Cp-Liganden angewandt werden. Daher wurden die Cyclopentadienderivate **35–38** zunächst zu den entsprechenden Alkalimetallcyclopentadieniden umgesetzt. Im Fall des thiofunktionalisierten Ligandvorläufers $\text{HCp}^{2\text{S}}$ (**36**) erfolgte die Synthese von $\text{NaCp}^{2\text{S}}$ (**39**) entsprechend einer Literaturvorschrift.^[11] Die aminofunktionalisierten Cyclopentadiene $\text{HCp}^{2\text{N}}$ (**35**), $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) und $\text{HCp}^{\text{tmeda}}$ (**38**) wurden mit Kaliumhydrid zu den Kaliumcyclopentadieniden $\text{KCp}^{2\text{N}}$ (**33**), $\text{KCp}^{3\text{N}}$ (**40**) und $\text{KCp}^{\text{tmeda}}$ (**41**) umgesetzt (Abb. 3.9). Die Synthesen erfolgten mit Ausbeuten von 67 % (**33**), 78 % (**40**) und 64 % (**41**), wobei die Kaliumcyclopentadienide in Form farbloser Feststoffe erhalten wurden. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindungen vorgenommen werden.

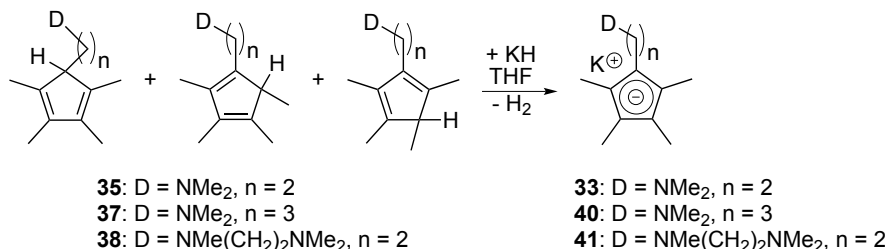


Abbildung 3.9: Synthese der aminofunktionalisierten Kaliumcyclopentadienide **33**, **40** und **41**.

3.3.2 Synthese von Zinkkomplexen des Cp^{2N}-Liganden

Synthese von [ZnCp^{2N}₂] (**34**)

Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, erfolgte die Synthese des aminofunktionalisierten Zinkocens [ZnCp^{2N}] (**34**) bereits in einer dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit.^[8] Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde Komplex **34** mittels NMR-spektroskopischer Methoden sowie mittels einer Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Dennoch sollen an dieser Stelle sowohl die Synthese als auch die Charakterisierung von Verbindung **34** diskutiert werden, um einen Vergleich mit den im Folgenden vorgestellten aminofunktionalisierten Cp-Zinkkomplexen zu ermöglichen.

Das aminofunktionalisierte Zinkocen [ZnCp^{2N}₂] (**34**) entsteht in der Salzmetathese-reaktion von zwei Äquivalenten KCp^{2N} (**33**) mit einem Äquivalent ZnCl₂ in THF bei Raumtemperatur (Abb. 3.6, Abschnitt 3.1.2). Dabei wird als Nebenprodukt Kaliumchlorid gebildet, welches in THF unlöslich ist und durch Filtration abgetrennt werden kann. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt ist häufig leicht gelblich gefärbt und von öligem Konsistenz. Dies ist auf Verunreinigungen zurückzuführen, vermutlich insbesondere durch HCp^{2N} (**35**). Diese Verunreinigungen können durch Waschen mit sehr geringen Mengen *n*-Hexan bei -90 °C entfernt werden.³ Nach dieser Methode wurde ein farbloser Feststoff in 55 %iger Ausbeute erhalten. Die Reinheit des Produkts konnte mittels einer korrekten Elementaranalyse bestätigt werden.

Der Komplex [ZnCp^{2N}₂] (**34**) ist sehr luftempfindlich. An Luft erfolgt innerhalb weniger Sekunden eine Verfärbung des zuvor farblosen Feststoffs, wobei ein gelbliches Öl entsteht. Ebenso führen Spuren von Wasser zu einer Zersetzung von **34**, wobei HCp^{2N} (**35**) gebildet wird. Komplex **34** ist bei Raumtemperatur gut löslich in den aprotischen Solvenzien THF, Benzol und Toluol und mäßig löslich in *n*-Hexan. Bei tiefen Temperaturen ist die Löslichkeit in *n*-Hexan schlecht, weshalb kaltes *n*-Hexan zur Reinigung von **34** genutzt werden kann.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Lösung von [ZnCp^{2N}₂] (**34**) in *n*-Hexan bei -90 °C erhalten. Die Struktur von Komplex **34** im Festkörper wurde bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit diskutiert,^[8] soll jedoch auch an dieser Stelle erläutert werden, um einen besseren Vergleich mit den darauffolgenden Molekülstrukturen donorfunktionalisierter Cp-Zinkkomplexe zu ermöglichen. Komplex **34** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit liegen vier kristallografisch unabhängige Moleküle vor. Da diese sich bezüglich der

³ Der Schritt des Waschens ist stets mit einer Verringerung der Ausbeute von [ZnCp^{2N}₂] (**34**) verbunden, hat sich jedoch als notwendig erwiesen, um ein Produkt von analytischer Reinheit zu erhalten. Um die Verluste von Komplex **34** zu minimieren, sollte das Produkt mit möglichst kleinen Mengen *n*-Hexan bei möglichst tiefen Temperaturen gewaschen werden.

Koordinationsgeometrie nicht und hinsichtlich ihrer Bindungslängen und -winkel nur geringfügig voneinander unterscheiden, soll nur eines dieser Moleküle diskutiert werden. In der Molekülstruktur im Festkörper sind beide $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden als Chelatliganden an das Zinkatom koordiniert (Abb. 3.10), was eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie des Zinkzentralatoms bedingt. Jeder der $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden koordiniert über eines der Ringkohlenstoffatome sowie über die Aminogruppe an das Zinkatom. Das zinkkoordinierte Kohlenstoffatom ist benachbart zu dem Kohlenstoffatom, welches die aminofunktionisierte Seitenkette trägt.⁴ Daher wird ein sechsgliedriger Metallazyklus ausgebildet. Die Bindung der Cp-Ringe an das Zinkatom erfolgt in einem $\eta^1(\sigma)$ -Koordinationsmodus. Die Bindungslängen zwischen dem Zinkatom und den η^1 -koordinierten Kohlenstoffatomen (Zn-C1 2.1491(19) Å, Zn-C14 2.1386(19) Å) sowie die Zink-Stickstoff-Bindungslängen (Zn-N1 2.2373(16) Å, Zn-N2 2.2182(16) Å) sind etwas länger als die entsprechenden Bindungslängen in den dinuklearen Komplexen $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{HiPr}_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**29**; Zn-C(η^1) 2.063(3) Å, Zn-N 2.124(3) Å) und $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{-cyclo-(C}_4\text{H}_8\text{N)}\}(\mu\text{-OAc})]_2$ (**30b**; Zn-C(η^1) 2.110(2) Å, Zn-N 2.172(2) Å) von Darensbourg *et al.*^[5] Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass in Komplex **34** zwei sterisch anspruchsvolle $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden an ein einziges Zinkatom koordinieren. Dadurch bedingt sind auch die N-Zn-C(η^1)-Bisswinkel in **34** (N1-Zn-C1 102.08(7)°, N2-Zn-C14 101.35(7)°) kleiner als die entsprechenden Winkel in den Komplexen **29** (108.70(13)°) und **30b** (106.72(8)°).^[5] Die η^1 -Bindung der Cp-Ringe in Komplex **34** ist hauptsächlich als σ -Bindung zu beschreiben. Dies ist erkennbar an den Winkeln, die das Zinkatom mit den zinkkoordinierten Kohlenstoffatomen und den jeweils gebundenen Methylgruppen einschließt (Zn-C1-C13 108.05(13)°, Zn-C14-C26 107.67(12)°). Außerdem sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen innerhalb der Cp-Ringe mit einer Differenz zwischen längster und kürzester Bindung von $\Delta d = 0.10$ Å deutlich alternierend. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Verbindung **34** ist Tab. 3.1 zu entnehmen.

Der $\eta^1(\text{C})/\kappa^1(\text{N})$ -Bindungsmodus des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden in $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) ist vergleichbar mit der Bindungssituation donorfunktionalisierter Cp-Liganden in Komplexen mit Hauptgruppenmetallen wie Aluminium, Gallium und Indium.^[1a,4] Im Gegensatz dazu weisen die meisten publizierten Komplexe aminofunktionalisierter Cp-Liganden eine η^5 -Koordination des Metallatoms auf. So wurde für die aminofunktionalisierten Erdalkalimetalloccene $[\text{CaCp}^{2\text{N}}_2]$ und $[\text{BaCp}^{2\text{N}}_2]$ ein η^5 -Bindungsmodus der Cp-Ringe zusätzlich zur Koordination der Aminogruppen nachgewiesen.^[14] In Komplex **34** bedingt die η^1 -Koordination der Cp-Ringe, dass unter Berücksichtigung der zehn d-Elektronen

⁴ Im Folgenden werden die beiden Ringkohlenstoffatome, die benachbart sind zu dem Ringkohlenstoffatom, das die Seitenkette trägt, mit C_α bezeichnet.

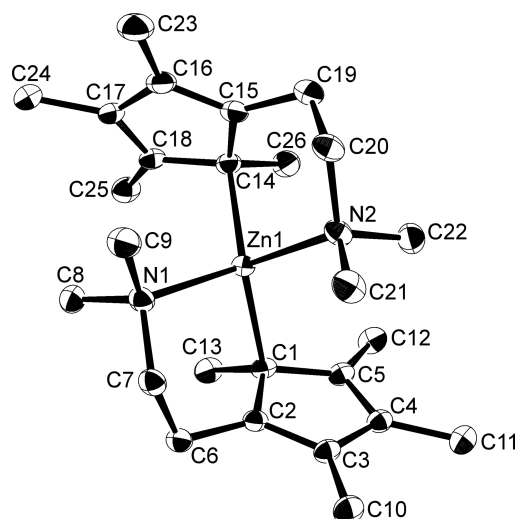


Abbildung 3.10: Molekülstruktur von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) im Festkörper. Es ist nur eines von vier kristallografisch unabhängigen Molekülen gezeigt. Die Kristallstruktur besteht aus einer racemischen Mischung eines Enantiomerenpaares. Hier ist das Enantiomer abgebildet, welches eine *S*-Konfiguration der beiden Stereozentren (die Atome C1 und C14) sowie eine *S*-Konfiguration der axialen Chiralität aufweist. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben. Es werden nur die Parameter für eines von vier kristallografisch unabhängigen Molekülen aufgeführt; die Bindungslängen und -winkel der übrigen drei Moleküle sind sehr ähnlich; C_g1 = Zentroid des Rings C1–C5, C_g2 = Zentroid des Rings C14–C18. In Abschnitt 2.1.2 (S. 16) wird die *Ring Slippage* als Abstand zwischen dem Ringzentroiden und der vertikalen Projektion des Zinkatoms auf die Ringebene definiert.

Bindungslängen [Å]			
Zn1-N1	2.2373(16)	Zn1-C1	2.1491(19)
Zn1-N2	2.2182(16)	Zn1-C14	2.1386(19)
Bindungswinkel [°]			
N1-Zn1-N2	103.17(6)	C1-Zn1-C14	120.46(7)
N1-Zn1-C1	102.08(7)	Zn1-C1-C13	108.05(13)
N2-Zn1-C14	101.35(7)	Zn1-C14-C26	107.67(12)
N1-Zn1-C14	114.12(7)	Zn1-C1- C_g1	107.2
N2-Zn1-C1	114.78(7)	Zn1-C14- C_g2	109.8
Ring Slippage [Å]			
Ring C1–C5	1.86	Ring C14–C18	1.96

des Zink(II)-Ions die 18-Valenzelektronenregel erfüllt ist. Außerdem wird durch die η^1 -Koordination die sterische Abstoßung zwischen den beiden $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden im Vergleich zu einer η^5 -Koordination verringert.

Die Molekülstruktur von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) im Festkörper ist chiral. Bei Komplex **34** handelt es sich um eine Spiroverbindung, in der die beiden zinkkoordinierten Kohlenstoffatome Chiralitätszentren darstellen. Außerdem liegt axiale Chiralität vor. In der Festkörperstruktur ist ein Enantiomerenpaar vorhanden,⁵ wobei in einem der Enantiomere beide Kohlenstoffatome *R*-konfiguriert sind und die Chiralitätsachse ebenfalls eine *R*-Konfiguration aufweist. Das in Abb. 3.10 gezeigte andere Enantiomer besitzt *S*-konfigurierte Kohlenstoffatome und eine *S*-Konfiguration der Chiralitätsachse. Unter der Annahme, dass beide $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden äquivalent sind (in der Kristallstruktur unterscheiden sie sich nur geringfügig), verläuft eine C_2 -Achse durch das Zinkatom. Diastereomere zu dem in der Festkörperstruktur vorhandenen Enantiomerenpaar werden nicht beobachtet, da ihre Bildung vermutlich energetisch ungünstig wäre.

Wie beschrieben erfolgt in der Festkörperstruktur von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) die η^1 -Koordination der Cp-Ringe an das Zinkatom durch eines der α -ständigen Kohlenstoffatome. Unter der Annahme, dass diese Struktur in Lösung beibehalten wird, wären in den NMR-Spektren von Komplex **34** alle Methylgruppen eines $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden inäquivalent. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in C_6D_6 oder $[\text{D}_8]$ Toluol bei Raumtemperatur werden jedoch Signale für auf der NMR-Zeitskala C_s -symmetrische $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden gefunden. Dies bedeutet, dass jeder der $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden paarweise äquivalente Methylgruppen aufweist. Außerdem sind die beiden $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden eines Moleküls äquivalent. Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **34** in C_6D_6 bei Raumtemperatur ist in Abb. 3.11 gezeigt.

Es ist davon auszugehen, dass in Lösung bei Raumtemperatur schnelle dynamische Prozesse auftreten, welche die in den NMR-Spektren von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) beobachtete C_s -Symmetrie der $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden erklären. Zur Aufklärung der dynamischen Prozesse wurden Untersuchungen mittels Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie ($[\text{D}_8]$ Toluol, 400 MHz) durchgeführt. Die Tieftemperatur-NMR-Messungen an Komplex **34** wurden bereits ausführlich in der vorangegangenen Diplomarbeit diskutiert.^[8] Sie ergaben, dass bei Temperaturen zwischen ca. 208 und 195 K eine Dekoaleszenz der Signale auftritt, sodass jedes der bei Raumtemperatur als Singulett auftretenden Signale der Methylgruppen zu zwei neuen Signalen bei tiefen Temperaturen dekoalesziert. Es ist daher anzunehmen, dass der bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnelle dynamische Prozess bei tiefen Temperaturen verlangsamt ist. Möglicherweise verläuft der dynamische Prozess über eine konzertierte 1,3-Umlagerung beider $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden. Dabei tritt an beiden Cp-Ringen

⁵ Die durch die Raumgruppe $P\bar{1}$ bedingte Symmetrieoperation der Inversion erzeugt das jeweils andere Enantiomer aller vier kristallografisch unabhängiger Moleküle, sodass $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) als Racemat kristallisiert.

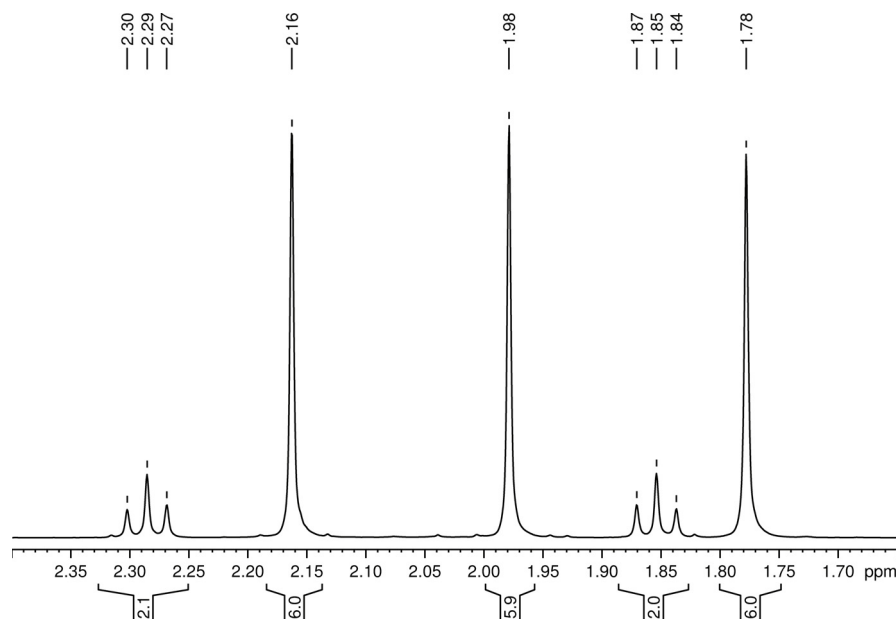


Abbildung 3.11: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, RT) von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) in C_6D_6 .

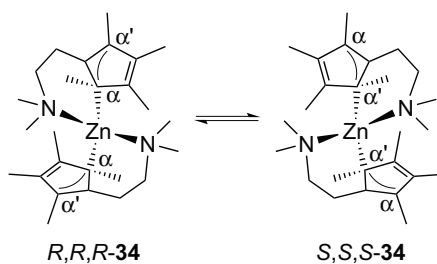


Abbildung 3.12: Strukturelle Dynamik in $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**). Die Positionen der Ringkohlenstoffatome, die an der 1,3-Umlagerung beteiligt sind, sind mit α und α' gekennzeichnet.

sowie bezüglich der axialen Chiralität eine Inversion der Konfiguration auf, sodass die Bildung des jeweils anderen Enantiomers erfolgt (Abb. 3.12). Diese Umlagerungsreaktion lässt den $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden in den NMR-Spektren C_s -symmetrisch erscheinen.⁶

In der Literatur wurde bereits darüber berichtet, dass der $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Ligand als η^1 -koordinierter Ligand dynamisches Verhalten zeigt.^[4a] Außerdem untersuchten Krut'ko *et al.* mittels Tieftemperatur-NMR-Messungen den thiofunktionalisierten Cp-Zirkoniumkomplex $[\text{ZrCp}^{2\text{S}}\text{Cl}_3]$ ($\text{Cp}^{2\text{S}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$), welcher eine η^5 -Koordination des Cp-Rings und eine Koordination der Thiogruppe an das Zirkoniumatom aufweist.^[11] Für diese Verbindung wurde ebenfalls bei tiefen Temperaturen eine De-koaleszenz der Signale in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet, die vermutlich auf eine Verlangsamung von Umlagerungsreaktionen am Cp-Ring zurückgeht.

⁶ Während der 1,3-Umlagerung ist auch eine intermediäre Koordination des Zinkatoms durch das Ringkohlenstoffatom, welches die aminofunktionalisierte Seitenkette trägt, möglich.

$[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) wurde auch mittels LIFDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Dabei wurden sowohl der MolekÜlionenpeak (m/z 448 $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]^{\bullet+}$) als auch ein Fragmentionenpeak (m/z 256 $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}]^+$) gefunden. Das Fragmention entsteht durch Abspaltung eines $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden. Beide Signale weisen das zu erwartende Isotopenmuster auf.

Synthese von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**)

Da ausgehend von $[\text{ZnCp}^{*}_2]$ (**4**) sowohl Halbsandwichkomplexe als auch Komplexe mit zwei verschiedenen Cp-Liganden zugänglich sind (siehe Abschnitt 2.1.1),^[15,16] erscheint $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) als Ausgangsverbindung zur Synthese weiterer Zinkkomplexe des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden geeignet. Im Folgenden werden die Umsetzungen von Komplex **34** mit ZnEt_2 , $[\text{ZnCp}^{*}_2]$ (**4**) und ZnCl_2 beschrieben.

Die Reaktion von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) mit ZnEt_2 in *n*-Hexan bei Raumtemperatur führt zur Bildung des Monocyclopentadienylkomplexes $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) (Abb. 3.13). Der heteroleptische Komplex **42** wird quantitativ aus den homoleptischen Ausgangsverbindungen gebildet (zu einer Diskussion der Triebkraft dieser Reaktion siehe Abschnitt 3.3.3, S. 100). Die Synthese wurde unter Verwendung eines leichten Überschusses von ZnEt_2 durchgeführt, da sich nicht umgesetztes ZnEt_2 nach der Reaktion leicht im Vakuum entfernen lässt. Verbindung **42** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 96 % erhalten. Die Reinheit des Produkts wurde durch eine stimmige Elementaranalyse bestätigt. Komplex **42** ist sehr luftempfindlich.

Eine nach der oben beschriebenen Methode hergestellte Probe von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) enthielt Kristalle, welche für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich waren. Verbindung **42** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und weist im Festkörper eine mononukleare Struktur auf (Abb. 3.14). In der asymmetrischen Einheit sind zwei kristallografisch unabhängige Moleküle vorhanden, welche jedoch nur geringfügige Unterschiede hinsichtlich ihrer Bindungslängen und -winkel aufweisen. Daher wird im Folgenden nur eines dieser Moleküle diskutiert. Wie im Fall von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) ist auch in Verbindung **42** der $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Ligand als Chelatligand sowohl über den Cp-Ring als auch über das Stickstoffatom an das Zinkatom gebunden. Die Zink-Stickstoff-Bindungslänge ist

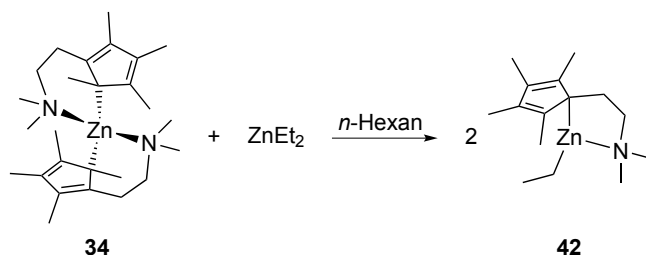


Abbildung 3.13: Synthese des Monocyclopentadienylkomplexes $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**).

in Komplex **42** mit 2.188(2) Å etwas kürzer als die Zink-Stickstoff-Bindungslängen im Aminozinkocen **34** (gemittelt 2.228(2) Å). Dies kann wahrscheinlich mit der verringerten sterischen Abstoßung zwischen dem Cp^{2N}-Liganden und dem kleineren Ethylliganden in Komplex **42** begründet werden. Der Ethylligand besetzt die dritte Koordinationsstelle am Zinkatom, sodass sich eine verzerrt trigonale Koordinationsgeometrie ergibt. Die Zink-Kohlenstoff-Bindungslänge zum Ethylliganden ist mit 1.962(3) Å (Zn-C14) deutlich kürzer als die Abstände des Zinkatoms zu den Kohlenstoffatomen des Cp-Rings. Der kürzeste Abstand von 2.146(2) Å (Zn-C1) besteht zu dem Ringkohlenstoffatom, welches die aminofunktionalisierte Seitenkette trägt. Durch die bidentate Koordination des Cp^{2N}-Liganden über das Stickstoffatom und das Ringkohlenstoffatom C1 ergibt sich ein fünfgliedriger Metallazyklus. Die Abstände des Zinkatoms zu den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen in α -Position betragen 2.303(2) Å (Zn-C2) und 2.441(2) Å (Zn-C5). Sie liegen damit in einem Bereich, für den eine Aussage schwierig ist, ob eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Zinkatom und diesen Kohlenstoffatomen vorliegt. Es ergibt sich somit die Frage, ob der Cp-Ring als η^1 -, η^2 - oder η^3 -koordiniert zu betrachten ist. Unter der Fragestellung, wie die Haptizitäten der Cp-Liganden in Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen zu bestimmen sind, wurden an mehreren Cp-Zinkkomplexen DFT-Rechnungen mit AIM- (*atoms in molecules*) und ELI-D-Methoden (*electron localizability indicator*) durchgeführt (siehe Abschnitt 2.3.1, S. 23).^{7[17]} Diese lieferten die Schlussfolgerung, dass nur dann eine Zink-Kohlenstoff-Bindung besteht, wenn der Abstand zwischen dem Zinkzentralatom und einem Kohlenstoffatom des Cp-Rings etwa 2.3 Å oder kleiner ist. Bei der Struktur von Verbindung **42** handelt es sich also um einen Grenzfall; im Folgenden wird der Cp-Ring als η^1 -koordiniert bezeichnet. Das Zinkatom befindet sich innerhalb des Umfangs des Cp-Rings, was durch einen Zn-C1-C_g-Winkel (C_g = *center of gravity*, Ringzentroid) von 74.9° deutlich wird. Dies bedeutet, dass π -Bindungsanteile an der η^1 -Koordination des Cp-Rings anzunehmen sind.⁸ Diese Annahme wird bekräftigt durch eine relativ kleine Variation der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen innerhalb des Cp-Rings ($\Delta d = 0.05$ Å), was auf eine weitgehende Delokalisierung der π -Elektronendichte zurückzuführen ist.⁹ Die relevanten Bindungslängen und -winkel der Festkörperstruktur von Komplex **42** sind in Tab. 3.2 zusammengefasst.

⁷ Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Stefan Mebs durchgeführt.

⁸ Die Struktur von [ZnEtCp^{2N}] (**42**) wird in dieser Arbeit mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen abgebildet. Die Darstellung eines Cp-Rings mit delokalisierten Elektronendichte würde ebenfalls eine adäquate Beschreibung der elektronischen Situation des Cp^{2N}-Liganden in Verbindung **42** liefern. Aus Gründen der Einheitlichkeit und da sich eine eindeutige Einteilung in σ - und π -Koordination nicht vornehmen lässt, wurde für alle aminofunktionalisierten Cp-Zinkverbindungen eine Darstellungsweise mit lokalisierten Bindungen gewählt.

⁹ Ein weiteres Indiz für eine Delokalisierung der π -Elektronendichte ist die Beobachtung, dass nicht die Bindungen C2-C3 (1.414(3) Å) und C4-C5 (1.417(4) Å) am kürzesten sind, die in einer Cyclopentadienartigen Struktur den Doppelbindungen entsprächen, sondern die Bindung C3-C4 (1.395(4) Å).

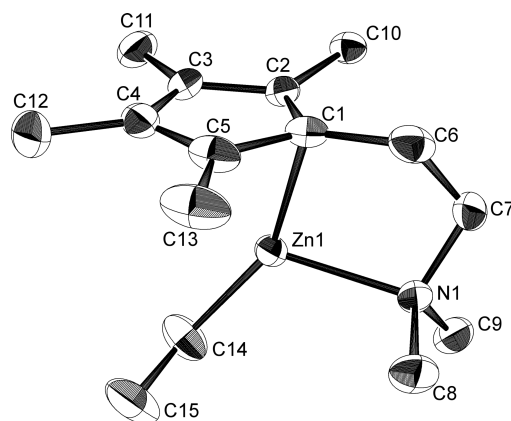


Abbildung 3.14: Molekülstruktur von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) im Festkörper. Es ist nur eines von zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen gezeigt. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben. Es werden nur die Parameter für eines von zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen aufgeführt; die Bindungslängen und -winkel des anderen Moleküls sind sehr ähnlich.

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Zn1-N1	2.188(2)	Zn1-C5	2.441(2)
Zn1-C1	2.146(2)	Zn1-C14	1.962(3)
Zn1-C2	2.303(2)		
Bindungswinkel [°]			
N1-Zn1-C1	83.12(9)	Zn1-C1-C6	109.03(16)
N1-Zn1-C14	119.67(12)	Zn1-C1-C _g	74.9
C1-Zn1-C14	151.19(12)		
Ring Slippage [Å]			
Ring C1-C5	0.70		

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) in C_6D_6 weisen jeweils einen Signalsatz für den $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden sowie für einen metallgebundenen Ethylliganden auf. Der $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Ligand sowie der gesamte Komplex **42** sind auf der NMR-Zeitskala C_s -symmetrisch. Die chemischen Verschiebungen der Signale des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liegen in einem ähnlichen Bereich wie die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Signale des Aminozyklopropanzincs $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**). Der Ethylligand führt im ^1H -NMR-Spektrum zu zwei Signalen. Das Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.29$ ppm ist der CH_3 -Gruppe des Ethylliganden zuzuordnen, während das Quartett bei $\delta = 0.12$ ppm durch die zinkgebundene CH_2 -Gruppe hervorgerufen wird. Die $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungskonstante beträgt 8.1 Hz. Entsprechend werden im ^{13}C -NMR-Spektrum für die Kohlenstoffatome des Ethylliganden zwei Signale bei $\delta = 11.4$ ppm (CH_3) und $\delta = -6.2$ ppm (CH_2) beobachtet.

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**)

Mit dem Ziel der Synthese eines Zinkkomplexes mit zwei unterschiedlichen Cp-Liganden wurde $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) mit $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) umgesetzt. Werden die Verbindungen **34** und **4** in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht, entsteht der Komplex $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**) (Abb. 3.15). Wie im Fall von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) wird der heteroleptische Komplex **43** quantitativ ausgehend von den homoleptischen Verbindungen **34** und **4** gebildet. Bei Verbindung **43** ist es jedoch erforderlich, das stöchiometrische Verhältnis von **34** zu **4** exakt einzuhalten, um Komplex **43** frei von Resten der Ausgangsverbindungen zu erhalten. Komplex **43** wurde mit einer Ausbeute von 79 % in Form eines leicht gelblichen Feststoffs synthetisiert. Die Reinheit des Produkts wurde mittels einer Elementaranalyse bestätigt.¹⁰ Komplex **43** ist im Hochvakuum (10^{-5} mbar) bei 140 °C sublimierbar. Eventuell vorhandene Verunreinigungen durch die Verbindungen **34** oder **4** lassen sich durch Sublimation jedoch nicht entfernen, da diese ebenfalls unter den genannten Bedingungen sublimieren.

An Einkristallen von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**), die durch Lagerung einer Lösung von **43** in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten wurden, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindung **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Ligand ist als Chelatligand an das Zinkatom koordiniert (Abb. 3.16), wobei die Zink-Stickstoff-Bindungslänge 2.1416(19) Å beträgt. Während der Cp-Ring des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden in

¹⁰ Die Elementaranalyse von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**) ergab einen etwas zu niedrigen Wert für den Kohlenstoffgehalt verglichen mit dem theoretisch zu erwartenden Wert (gefunden: 69.49 %, berechnet: 70.30 %). Dies wurde als systematische Abweichung für mehrere Proben von Verbindung **43** gefunden. Eine mögliche Erklärung hierfür besteht in der hohen Luftempfindlichkeit von **43**. Ein weiterer Grund könnte in der Schwierigkeit liegen, in der Synthese von **43** ein exaktes 1:1-Verhältnis der Ausgangsverbindungen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**), die zudem eine hohe Reinheit aufweisen müssen, zu erreichen.

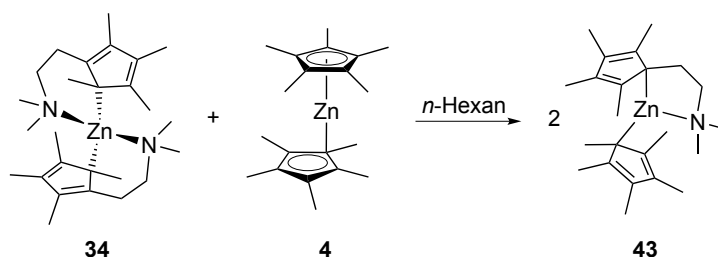


Abbildung 3.15: Synthese von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**).

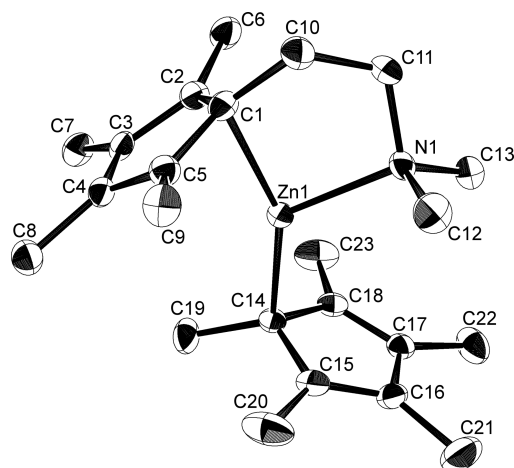


Abbildung 3.16: Molekülstruktur von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

einem $\eta^1(\pi)$ -Bindungsmodus an das Zinkatom koordiniert, ist der Cp^* -Ligand $\eta^1(\sigma)$ -gebunden. Dies äußert sich u. a. darin, dass für den $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden ein kleiner ($\text{Zn}-\text{C}1$ 2.139(2) Å) und zwei mittelgroße ($\text{Zn}-\text{C}2$ 2.341(3) Å, $\text{Zn}-\text{C}5$ 2.463(3) Å) Zink-Kohlenstoff-Abstände gefunden werden. Setzt man wie im Fall von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) für bindende Zink-Kohlenstoff-Abstände eine Grenze bei 2.3 Å, ist auch in Komplex **43** der $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Ligand η^1 -gebunden. Der Cp^* -Ligand bildet dagegen nur einen kurzen Zink-Kohlenstoff-Kontakt ($\text{Zn}-\text{C}14$ 2.017(2) Å) aus, während alle anderen Zink-Kohlenstoff-Abstände mit Werten zwischen 2.70 und 3.46 Å deutlich größer sind. Das Zinkatom befindet sich mit einem $\text{Zn}-\text{C}1-\text{C}_g1$ -Winkel (C_g1 = Zentroid des Rings $\text{C}1-\text{C}5$) von 77.7° innerhalb des Umfangs des Cp -Rings des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden. Im Gegensatz dazu ist der Cp^* -Ligand mit einem $\text{Zn}-\text{C}14-\text{C}_g2$ -Winkel (C_g2 = Zentroid des Rings $\text{C}14-\text{C}18$) von 107.1° koordiniert, was einer Position des Zinkatoms außerhalb des Umfangs des Cp -Rings entspricht. Auch die *Ring Slippage* ist mit 1.81 Å für den Cp^* -Liganden deutlich größer als die des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden von 0.80 Å. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Struktur von **43** im Festkörper sind Tab. 3.3 zu entnehmen.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben; C_g1 = Zentroid des Rings C1–C5, C_g2 = Zentroid des Rings C14–C18.

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Zn1-N1	2.1416(19)	Zn1-C5	2.463(3)
Zn1-C1	2.139(2)	Zn1-C14	2.017(2)
Zn1-C2	2.341(3)		
Bindungswinkel [°]			
N1-Zn1-C1	84.89(9)	Zn1-C14-C19	111.21(17)
N1-Zn1-C14	122.19(9)	Zn1-C1- C_g1	77.7
C1-Zn1-C14	152.61(10)	Zn1-C14- C_g2	107.1
Zn1-C1-C10	107.36(17)		
Ring Slippage [Å]			
Ring C1–C5	0.80	Ring C14–C18	1.81

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**) sind wie im Fall von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) die Signale eines auf der NMR-Zeitskala C_s -symmetrischen $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden vorhanden. Der Cp^* -Ligand führt im ^1H -NMR-Spektrum zu einem Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.84$ ppm sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum zu zwei Signalen bei $\delta = 116.3$ und 12.4 ppm, die den Ringkohlenstoffatomen bzw. den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen zugeordnet werden. Die Äquivalenz aller fünf Methylgruppen und Ringkohlenstoffatome des Cp^* -Liganden lässt darauf schließen, dass der laut Röntgenstrukturanalyse $\eta^1(\sigma)$ -gebundene Cp^* -Ligand in Lösung bei Raumtemperatur schnellen sigmatropen Umlagerungsreaktionen unterliegt.

Synthese von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**)

Die Reaktion von $\text{KCp}^{2\text{N}}$ (**33**) mit ZnCl_2 in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 führt wie bereits beschrieben zur Bildung des aminofunktionalisierten Zinkocens $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**). Während in Komplex **34** zwei aminofunktionalisierte Cp-Liganden an das Zinkatom gebunden sind, ist in den durch Darensbourg *et al.* beschriebenen dinuklearen Verbindungen $[\text{ZnCp}'(\mu\text{-Cl})]_2$ (**29**: $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{HiPr}_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$) und $[\text{ZnCp}''(\mu\text{-OAc})]_2$ (**30a**: $\text{Cp}'' = \text{C}_5\text{HiPr}_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, **30b**: $\text{Cp}'' = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{-cyclo-(C}_4\text{H}_8\text{N)}$) (siehe Abschnitt 3.1.2, S. 67) nur ein aminofunktionalisierter Cp-Ligand an jedes Zinkatom koordiniert.^[5] Im Hinblick auf diese dinuklearen Komplexe stellt sich die Frage, ob ähnliche Verbindungen auch mit dem $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden zugänglich sind.

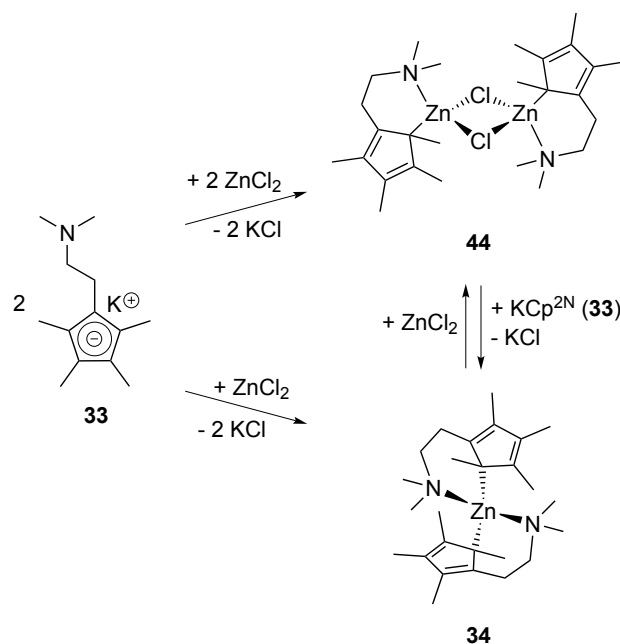


Abbildung 3.17: Synthese von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) und Reaktion von **44** zu $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}]_2$ (**34**); Lösungsmittel: THF.

Daher wurden $\text{KCp}^{2\text{N}}$ (**33**) und ZnCl_2 in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 umgesetzt (an Stelle des 2:1-Verhältnisses bei der Synthese von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}]_2$ (**34**)). Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Bildung von **34** wurde in THF als Lösungsmittel bei Raumtemperatur die Entstehung eines neuen Produkts beobachtet. Bei dieser Verbindung handelt es sich um den Chloridokomplex $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) (Abb. 3.17), der wie im Folgenden beschrieben als dinuklearer Komplex vorliegt.

Im Gegensatz zu $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}]_2$ (**34**) ist $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder *n*-Hexan unlöslich, löst sich jedoch in Dichlormethan sowie THF. Daher kann **44** durch Waschen mit *n*-Hexan gereinigt werden. Eine weitere Möglichkeit der Synthese von **44** besteht in der Umsetzung von Komplex **34** mit ZnCl_2 in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in THF (Abb. 3.17). Diese wurde bevorzugt angewandt, weil sie Verbindung **44** in hohen Ausbeuten (91 %) und in guter Reinheit liefert.¹¹ Die Umkehrreaktion der Bildung von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) ist ebenfalls möglich. So führt die Umsetzung von Komplex **44** mit $\text{KCp}^{2\text{N}}$ (**33**) zur Bildung von **34**. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 3.17 wiedergegeben. Bei der Reaktion von Komplex **44** mit $\text{KCp}^{2\text{N}}$ (**33**) wird, wie im Fall der direkten Synthese von Verbindung **34** ausgehend von **33** und ZnCl_2 , Kaliumchlorid gebildet. Dies stellt vermutlich die Triebkraft der Reaktion dar.

¹¹ Eine von dem Produkt gemessene Elementaranalyse ergab einen etwas zu niedrigen Wert für den Kohlenstoffgehalt (52.29 %) im Vergleich zum theoretisch für $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) zu erwartenden Wert (53.26 %). Diese Abweichung ist möglicherweise auf die hohe Luftempfindlichkeit von Verbindung **44** oder auf im Produkt eventuell vorhandenes restliches Zinkchlorid zurückzuführen.

Durch Lagerung einer Lösung von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) in Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurden Kristalle erhalten, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **44** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ als dinuklearer Komplex (Abb. 3.18). Die beiden Zinkatome sind durch zwei Chloridoliganden verbrückt. Der Komplex besitzt ein Inversionszentrum. Die Zinkatome werden durch chelatisierend gebundene $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden koordiniert, wodurch sich eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie für jedes Zinkatom ergibt. Die Struktur von Komplex **44** im Festkörper ist somit vergleichbar mit den Strukturen der dinuklearen Komplexe $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{HiPr}_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**29**) und $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{-cyclo-(C}_4\text{H}_8\text{N})\}(\mu\text{-OAc})]_2$ (**30b**).^[5] Die Zink-Stickstoff-Bindungslänge von $2.1102(11)\text{ \AA}$ in **44** ist ähnlich zu den entsprechenden Bindungslängen in den Komplexen **29** ($2.124(3)\text{ \AA}$) und **30b** ($2.172(2)\text{ \AA}$). Auch die Abstände zwischen den Chloridoliganden und den Zinkatomen in **44** sind mit $2.3403(3)\text{ \AA}$ (Zn1-Cl1) und $2.3525(3)\text{ \AA}$ (Zn1-Cl1^i) vergleichbar mit den entsprechenden Werten in Komplex **29** ($2.3332(10)$ bzw. $2.3850(10)\text{ \AA}$). Der Cp-Ring des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden in Komplex **44** ist η^1 -koordiniert. Die Anbindung erfolgt über ein α -ständiges Ringkohlenstoffatom (C4), wodurch ein sechsgliedriger Metallazyklus gebildet wird. Die $\text{Zn-C}(\eta^1)$ -Bindungslänge beträgt $2.0972(11)\text{ \AA}$ (Zn1-C4). Außerdem besteht mit $2.3602(11)\text{ \AA}$ (Zn1-C3) ein mittelgroßer Zink-Kohlenstoff-Abstand zu dem Kohlenstoffatom, das die Seitenkette trägt. Der $\text{Zn-C}(\eta^1)\text{-C}_g$ -Winkel von nur 88.3° (Zn1-C4-C_g) lässt auf π -Bindungsanteile an der $\text{Zn-C}(\eta^1)$ -Bindung schließen. Bei den beiden η^1 -koordinierten Kohlenstoffatomen C4 und C4^i handelt es sich wie im Fall der zinkkoordinierten Kohlenstoffatome in $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) um Chiralitätszentren. Da der dinukleare Komplex **44** jedoch Inversionssymmetrie aufweist, haben die beiden Chiralitätszentren eine entgegengesetzte Konfiguration und **44** ist somit eine *meso*-Verbindung. Wichtige Bindungslängen und -winkel der Struktur von **44** sind in Tab. 3.4 zusammengefasst.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ oder CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur ist wie im Fall der anderen bisher beschriebenen aminofunktionalisierten Cp-Zinkverbindungen ($[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**), $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) und $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**)) nur ein Signalsatz für einen auf der NMR-Zeitskala C_s -symmetrischen $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden vorhanden. In der Molekülstruktur von Komplex **44** im Festkörper erfolgt die Koordination des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden über ein α -ständiges Ringkohlenstoffatom, so wie es auch für die Festkörperstruktur von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) gefunden wurde. Eine solche Koordination entspricht jedoch einem unsymmetrisch gebundenen $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden, was eine größere Anzahl von Signalen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zur Folge haben sollte.

Analog zu den Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen an $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) wurden ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) bei tiefen Temperaturen gemessen. Dabei sollten die dynamischen Prozesse untersucht werden, die der bei Raumtemperatur

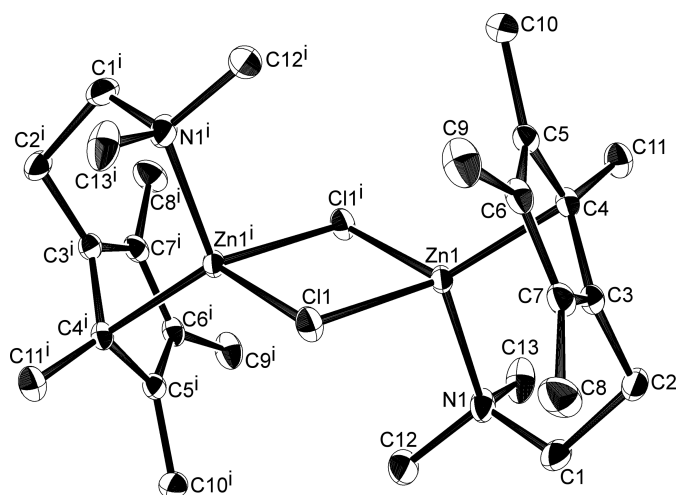


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) im Festkörper. Inversionssymmetrische Positionen sind durch den Index „i“ gekennzeichnet. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben. Inversionssymmetrische Atome sind durch den Index „i“ gekennzeichnet.

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Zn1-Cl1	2.3403(3)	Zn1-C4	2.0972(11)
Zn1-Cl1 ⁱ	2.3525(3)	Zn1-C3	2.3602(11)
Zn1-N1	2.1102(11)		
Bindungswinkel [°]			
Zn1-Cl1-Zn1 ⁱ	87.167(11)	Cl1 ⁱ -Zn1-C4	123.21(3)
Cl1-Zn1-Cl1 ⁱ	92.832(11)	N1-Zn1-C4	109.17(4)
Cl1-Zn1-N1	104.78(3)	Zn1-C4-C11	114.02(8)
Cl1 ⁱ -Zn1-N1	99.81(3)	Zn1-C4-C _g	88.3
Cl1-Zn1-C4	123.38(3)		
Ring Slippage [Å]			
Ring C3-C7	1.21		

in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachteten C_s -Symmetrie des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden zugrunde liegen. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 183 bis 298 K bei einer Messfrequenz von 300 MHz in $[\text{D}_8]\text{THF}$ als Lösungsmittel durchgeführt. Im Temperaturbereich zwischen 203 und 183 K ließ sich eine Dekoaleszenz der drei Signale für die Methylgruppen des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden beobachten. Die Signale überlagern sich in diesem Temperaturbereich jedoch stark, sodass keine Interpretation der Spektren vorgenommen werden kann. Da das Signalmuster mit den von Komplex **34** bei Temperaturen unterhalb des Koaleszenzpunktes gemessenen Spektren vergleichbar ist, sind für Verbindung **44** in Lösung möglicherweise ähnliche dynamische Prozesse wie bei **34** anzunehmen. Im Fall von Komplex **44** besteht außerdem die Möglichkeit, dass in Lösung statt des dinuklearen Komplexes die mononukleare Verbindung $[\text{ZnClCp}^{2\text{N}}]$ vorliegt oder dass ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Spezies besteht. Anhand der gemessenen NMR-Spektren ist jedoch keine Unterscheidung zwischen einer dinuklearen und einer mononuklearen Spezies möglich.

Die für $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) gefundene dinukleare Struktur ist ähnlich zu den Strukturen mehrerer weiterer literaturbekannter Zinkorganyle. So berichteten Bochmann *et al.* über die Synthese verschiedener dinuklearer Verbindungen, in denen die Zinkzentren durch Chlor-, Stickstoff- oder Sauerstoffatome verbrückt sind.^[18] Auch die partielle Oxidation von Alkylzinkverbindungen mit Disauerstoff liefert dinukleare Zinkkomplexe mit verbrückenden Alkoxido- oder Alkylperoxido-Einheiten.^[19]

Bildung von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**)

Ob in der Reaktion von $\text{KCp}^{2\text{N}}$ (**33**) mit ZnCl_2 bevorzugt das aminofunktionalisierte Zinkocen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) oder der dinukleare Chloridokomplex $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) entsteht, wird durch das Verhältnis der beiden Reagenzien **33** und ZnCl_2 bestimmt. Die Verbindung **44** kann auch durch Reaktion von Komplex **34** mit ZnCl_2 dargestellt werden. Daher könnte es möglich sein, dass auch für andere Zinkocene $[\text{ZnCp}'_2]$ durch Umsetzung mit ZnCl_2 Chloridokomplexe der formalen Zusammensetzung $[\text{ZnClCp}']_n$ zugänglich sind. Dies wurde am Beispiel von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) überprüft, welches im Gegensatz zu **34** keine intramolekulare Donorfunktion aufweist.

$[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) wurde mit ZnCl_2 in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei Raumtemperatur umgesetzt. Die anschließende Untersuchung der Reaktionslösung mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigte einen Satz stark verbreiteter Signale für zinkkoordinierte Cp^* -Liganden bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.82$ ppm bzw. $\delta_{\text{C}} = 113.1$ und 11.4 ppm.

Die Reaktionslösung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und ZnCl_2 in $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurde bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre langsam verdampfen gelassen, was zur Bildung von

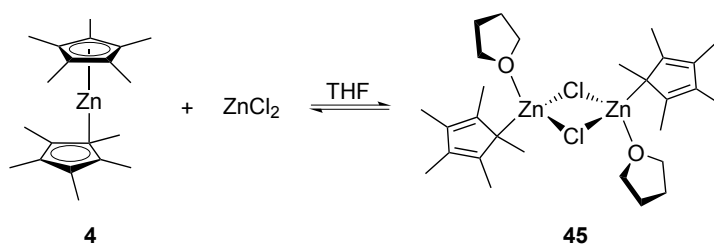


Abbildung 3.19: Bildung von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**); die Verbindungen **45**, $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und ZnCl_2 liegen in THF vermutlich in einem Schlenk-artigen Gleichgewicht vor.

Kristallen führte, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Im Festkörper liegt die dinukleare Verbindung $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) vor (Abb. 3.19 und 3.20), die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert. Wie in der Struktur von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2N}]_2$ (**44**) existiert in Verbindung **45** ein Inversionszentrum. Jedes Zinkatom wird durch die beiden verbrückenden Chloridoliganden, einen Cp^* -Liganden sowie durch einen THF-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Struktur von **45** ist somit derjenigen des Komplexes **44** sehr ähnlich. Statt der intramolekularen Aminogruppe in **44** besetzt in Verbindung **45** ein THF-Molekül eine Koordinationsstelle am Zinkatom. Der Zink-Sauerstoff-Bindungsabstand zum THF-Liganden beträgt $2.0057(11)$ Å. Auch in Komplex **45** ist der Cp-Ring in einem η^1 -Bindungsmodus an das Zinkatom gebunden, wobei eine Zink-Kohlenstoff-Bindungslänge von $2.0291(15)$ Å (Zn1-C1) vorliegt. Der nächstgrößere Zink-Kohlenstoff-Abstand beträgt $2.5784(15)$ Å (Zn1-C2) und ist daher nichtbindend. Die $\text{Zn-C}(\eta^1)$ -Bindung ist mit einer *Ring Slippage* von 1.40 Å eher als σ -Bindung zu beschreiben. Mit einem Wert von $122.10(6)^\circ$ (O1-Zn1-C1) ist der $\text{O-Zn-C}(\eta^1)$ -Winkel in Komplex **45** größer als der $\text{N-Zn-C}(\eta^1)$ -Winkel in **44** (N1-Zn1-C4 $109.17(4)^\circ$). Dies ist darauf zurückzuführen, dass in Komplex **45** keine geometrischen Effekte durch Ringspannung bestehen. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Struktur von **45** im Festkörper sind Tab. 3.5 zu entnehmen.

Ob die im Festkörper vorliegende Verbindung $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) auch in Lösung vorhanden ist, kann aus den gemessenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nicht abgeleitet werden. Wie beschrieben weisen diese Spektren nur einen Signalsatz für einen Cp^* -Liganden auf. Die Signale zeigen eine starke Verbreiterung, was ein Hinweis auf ein Gleichgewicht zwischen mehreren Spezies sein kann. Einerseits ist es möglich, dass die dinukleare Verbindung **45** im Gleichgewicht mit dem mononuklearen Komplex $[\text{ZnClCp}^*(\text{THF})]$ steht. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass Komplex **45** in THF im Gleichgewicht mit $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und ZnCl_2 steht. Dies würde dem für Magnesiumorganyle formulierten Schlenk-Gleichgewicht entsprechen. Auch in der Literatur wurden bereits Vermutungen über das Vorliegen Schlenk-artiger Gleichgewichtsreaktionen im Fall von Zinkorganylen geäußert.^[15] In Abb. 3.19 ist die

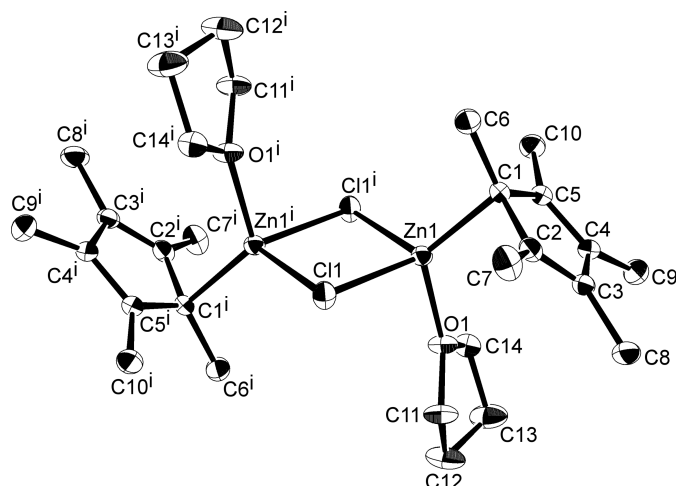


Abbildung 3.20: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) im Festkörper. Inversionssymmetrische Positionen sind durch den Index „i“ gekennzeichnet. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben. Inversionssymmetrische Atome sind durch den Index „i“ gekennzeichnet.

Bindungslängen [Å]			
Zn1-Cl1	2.3640(4)	Zn1-O1	2.0057(11)
Zn1-Cl1 ⁱ	2.3630(4)	Zn1-C1	2.0291(15)
Bindungswinkel [°]			
Zn1-Cl1-Zn1 ⁱ	86.326(14)	Cl1 ⁱ -Zn1-C1	118.36(4)
Cl1-Zn1-Cl1 ⁱ	93.675(14)	O1-Zn1-C1	122.10(6)
Cl1-Zn1-O1	99.43(4)	Zn1-C1-C6	109.93(10)
Cl1 ⁱ -Zn1-O1	98.03(4)	Zn1-C1-C _g	95.8
Cl1-Zn1-C1	119.56(4)		
Ring Slippage [Å]			
Ring C1-C5	1.40		

Bildung von Verbindung **45** aus Komplex **4** und ZnCl_2 daher als Gleichgewichtsreaktion dargestellt.

Mit dem Ziel der Isolierung von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) wurde die Reaktion von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit ZnCl_2 in THF im präparativen Maßstab durchgeführt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im Vakuum wurde der feste Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Dabei wurde ein gelblicher Feststoff erhalten. Eine Elementaranalyse des so erhaltenen Produkts ergab jedoch eine deutlich andere elementare Zusammensetzung, als für die Verbindung **45** oder eine Verbindung der Formel $[\text{ZnCp}^*\text{Cl}]_n$ theoretisch zu erwarten wäre. Daher wurden die beim Versuch der Isolierung von Komplex **45** durchgeführten Aufarbeitungsschritte näher untersucht.

Der Feststoff, der nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und ZnCl_2 in THF und mehrstündigem Trocknen des Rückstands im Vakuum erhalten wurde, ließ sich nicht mehr vollständig in THF lösen. Dies könnte darauf hindeuten, dass im Vakuum die THF-Liganden aus $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) entfernt werden. Damit übereinstimmend entspricht die Masse des erhaltenen Produkts ungefähr der Summe der Massen der eingesetzten Verbindungen $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und ZnCl_2 , also der quantitativen Bildung eines Produkts der formalen Zusammensetzung $\{\text{ZnCp}^*\text{Cl}\}$. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine polymere Verbindung $[\text{ZnCp}^*\text{Cl}]_n$. Dieser Vorschlag basiert auf der von Bochmann *et al.* gefundenen Festkörperstruktur von Ethylzinkchlorid $[\text{ZnEtCl}]_\infty$, welches eine Schichtstruktur von chloridoverbrückten Zinkatomen mit terminal gebundenen Ethylgruppen aufweist.^[20] Während in der Literatur über die Synthese der monomeren Berylliumverbindung $[\text{BeCp}^*\text{Cl}]$ berichtet wurde,^[21] ist die analoge Zinkverbindung $[\text{ZnCp}^*\text{Cl}]$ nicht bekannt.

Wenn das Produkt $[\text{ZnCp}^*\text{Cl}]_n$ wie bei der oben beschriebenen Aufarbeitung mit *n*-Hexan gewaschen wird, wird $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) aus dem Feststoff extrahiert. Tatsächlich wurde nach Entfernen des Lösungsmittels der Waschlösung ein hellgelber Feststoff erhalten, welcher NMR-spektroskopisch als Komplex **4** identifiziert wurde. Dennoch werden nicht alle Cp^* -Liganden in Form von Verbindung **4** entfernt, wie durch eine Elementaranalyse belegt wurde.¹² Es entsteht somit ein Produkt der Zusammensetzung $\{\text{ZnCp}^*_{1-x}\text{Cl}_{1+x}\}$ ($0 < x < 1$). Die bei der Aufarbeitung von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) vermutlich ablaufenden Reaktionsschritte sind in Abb. 3.21 schematisch zusammengefasst.

Während sich im Fall von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) die koordinierten THF-Moleküle im Vakuum entfernen lassen, was zum Verlust der dinuklearen Struktur führt, erweist sich $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2N}]_2$ (**44**) als im Vakuum stabil. Dies zeigt den Effekt, den die kovalente

¹² Eine von dem wie beschrieben aufgearbeiteten Produkt ermittelte Elementaranalyse lieferte folgendes Ergebnis (Angaben in %): C, 34.22; H, 4.50. Für $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) wären folgende Werte zu erwarten: C, 54.56; H, 7.52. Für $[\text{ZnCp}^*\text{Cl}]_n$ wäre zu erwarten: C, 50.87; H, 6.40. Der Quotient aus gemessenem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entspricht mit 7.6 dennoch ungefähr dem Wert von 7.9 für Cp^* . Damit ergibt sich für das Produkt die Zusammensetzung $\{\text{ZnCp}^*_{1-x}\text{Cl}_{1+x}\}$ mit $x \approx 0.46$.

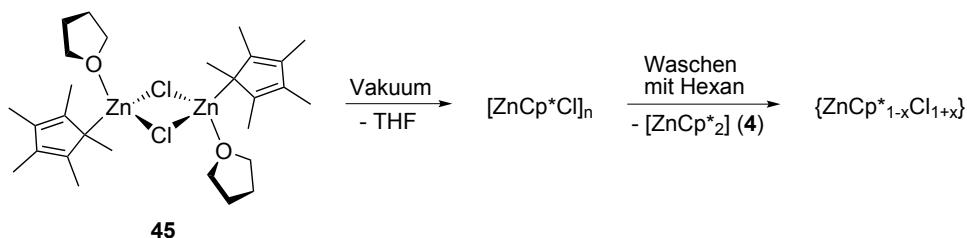


Abbildung 3.21: Reaktionsschritte, die bei der Aufarbeitung von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**) vermutlich erfolgen; $0 < x < 1$.

Anbindung der Aminogruppe an den Cp-Ring auf die Stabilität von Komplex **44** hat. In Verbindung **45** lassen sich die THF-Liganden aufgrund des fehlenden Chelateffekts leicht entfernen. Bei dieser Betrachtung ist allerdings auch zu berücksichtigen, dass zwei verschiedene Arten von Donoratomen miteinander verglichen werden.

3.3.3 Synthese von Zinkkomplexen des $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden

Es existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten, die Eigenschaften donorfunktionalisierter Cp-Liganden gezielt zu variieren (siehe Abschnitt 3.1.1). Eine dieser Möglichkeiten besteht in der Veränderung der Länge der Spacereinheit, welche die Donorgruppe mit dem Cp-Ring verknüpft. Eine solche Verlängerung oder Verkürzung der Spacergruppe kann bei chelatisierend gebundenen donorfunktionalisierten Cp-Liganden mit einer Veränderung des Bisswinkels sowie mit einer veränderten Ringspannung des Metallzyklus einhergehen. Außerdem ist anzunehmen, dass eine veränderte Länge der Spacereinheit einen Unterschied im sterischen Anspruch des donorfunktionalisierten Cp-Liganden im Metallkomplex bewirkt. Um dies zu untersuchen, wurden Zinkkomplexe des aminofunktionalisierten Cp-Liganden $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ ($\text{Cp}^{3\text{N}}$) synthetisiert. Der $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Ligand ist bezüglich des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden homolog, wobei der $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Ligand über eine zusätzliche CH_2 -Gruppe in der Spacereinheit verfügt. Ein Vorteil des $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden könnte möglicherweise darin bestehen, dass er durch die verlängerte Seitenkette eine effektivere sterische Abschirmung des Zinkatoms bewirkt.

Synthese von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**)

Zur Synthese eines Zinkkomplexes des $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden wurde wie bei der Darstellung von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) eine Salzmetathesereaktion durchgeführt. Nach einer mit der Synthese von Komplex **34** vergleichbaren Reaktionsführung wurden zwei Äquivalente $\text{KCp}^{3\text{N}}$ (**40**) mit einem Äquivalent ZnCl_2 in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Wie in Abschnitt 3.3.2 (S.73) beschrieben, wurde Komplex **34** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Im Gegensatz dazu wurde nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung der Umsetzung von $\text{KCp}^{3\text{N}}$ (**40**) mit ZnCl_2 ein farbloses bis gelbliches Öl erhalten. NMR-spektroskopische

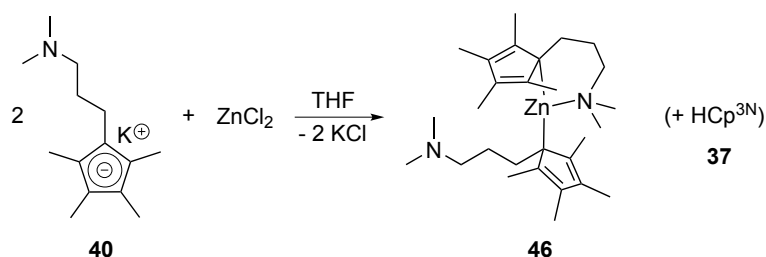


Abbildung 3.22: Synthese von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**).

Untersuchungen des Öls zeigten, dass das Hauptprodukt das aminofunktionalisierte Zinkocen $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) war (Abb. 3.22). Dieses war jedoch durch $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) verunreinigt. Die Menge von $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) variierte bei mehrfacher Durchführung des Versuchs und lag meist bei 10–30 mol% (bestimmt durch Integration der Signale in den ^1H -NMR-Spektren). Vermutlich sind die Verunreinigungen auf Spuren protischer Verunreinigungen (z. B. Spuren von Wasser) in der Reaktionsmischung zurückzuführen. Trotz Bemühungen die Bildung von $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) zu verhindern gelang es nicht, Verbindung **46** frei von Verunreinigungen durch $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) zu erhalten.

Im Gegensatz zu $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) ist $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) bzw. die aus **46** und $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) bestehende Mischung auch in kaltem *n*-Hexan ($-90\text{ }^\circ\text{C}$) sehr gut löslich. Daher ist die im Fall von **34** erfolgreich durchgeführte Reinigung des Produkts durch Waschen mit kaltem *n*-Hexan nicht auf die Synthese von **46** anwendbar. Nach mehrtägiger Lagerung des öligen Produkts (d. h. der Mischung der Verbindungen **46** und **37**) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ verfestigte es sich teilweise. Ausgehend von Kristallisationskeimen bildete sich ein wachsartiger, farbloser Feststoff. Die NMR-Spektren des wachsartigen Produkts zeigten keine Unterschiede zu den NMR-Spektren des anfangs erhaltenen Öls. Die Tendenz eine ölige oder wachsartige Konsistenz aufzuweisen wurde bereits für andere Zinkkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden beobachtet.^[16,22]

Obwohl es sich bei dem direkt nach der Synthese erhaltenen Produkt um ein Öl handelte, enthielt dieses in einem Fall vereinzelte Kristalle. An einem dieser Kristalle konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur von Komplex **46** im Festkörper unterscheidet sich deutlich von der Struktur des homologen Komplexes $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**). Während in Verbindung **34** beide $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden als Chelatliganden an das Zinkatom binden, koordiniert in **46** nur einer der beiden $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden als bidentater Ligand über den Cp-Ring und die Aminogruppe an das Zinkzentralatom (Abb. 3.23). Der andere $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Ligand ist in einem monodentaten Koordinationsmodus nur über den Cp-Ring an das Zinkatom angebunden, während die aminosubstituierte Seitenkette aus der Koordinationssphäre des Zinkatoms hinausweist. Daher ist das Zinkzentralatom in Komplex **46** verzerrt trigonal koordiniert. Die Anbindung des bidentaten $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden

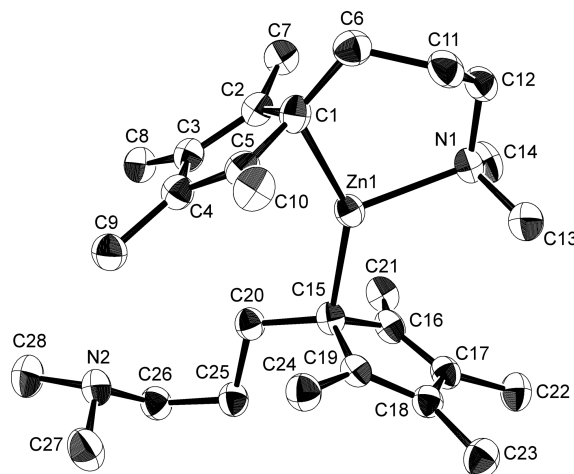


Abbildung 3.23: Molekülstruktur von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

erfolgt über das Ringkohlenstoffatom, welches die aminofunkionalisierte Seitenkette trägt, wodurch ein sechsgliedriger Metallazyklus ausgebildet wird. Die Zink-Stickstoff-Bindungslänge ist mit 2.185(2) Å etwas kürzer als die entsprechenden Bindungslängen in Komplex **34** (gemittelt 2.228(2) Å). Der Cp-Ring des bidentaten $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden ist in einem $\eta^1(\pi)$ -Bindungsmodus an das Zinkatom koordiniert, wobei der kürzeste Zink-Kohlenstoff-Abstand 2.148(3) Å (Zn-C1) beträgt. Des Weiteren liegt ein mittelgroßer Abstand von 2.348(3) Å (Zn-C2) zu einem benachbarten Ringkohlenstoffatom vor, der im Folgenden einer nichtbindenden Wechselwirkung zugeordnet wird. Der Zn-C(η^1)-C_g-Winkel von nur 83.7° (Zn-C1-C_g1; C_g1 = Zentroid des Rings C1–C5), relativ geringe Unterschiede in den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen der Ringkohlenstoffatome ($\Delta d = 0.07$ Å) und die *Ring Slippage* von 1.06 Å deuten auf π -Bindungsanteile an der Zn-C(η^1)-Bindung hin. Im Gegensatz dazu ist der monodentate Cp-Ligand über eine $\eta^1(\sigma)$ -Bindung an das Zinkatom koordiniert. Dies äußert sich in einer kurzen Zn-C(η^1)-Bindungslänge von 2.063(3) Å (Zn-C15), während die übrigen Abstände des Zinkatoms zu den Ringkohlenstoffatomen deutlich größer sind (2.73–3.57 Å). Der Zn-C(η^1)-C_g-Winkel ist mit 109.2° (Zn-C15-C_g2; C_g2 = Zentroid des Rings C15–C19) größer als der entsprechende Winkel im bidentaten $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden, ebenso wie die Variation der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen der Ringkohlenstoffatome ($\Delta d = 0.12$ Å) und die *Ring Slippage* (1.90 Å). Die relevanten Bindungslängen und -winkel der Festkörperstruktur von Komplex **46** sind in Tab. 3.6 zusammengefasst.

Die Beobachtung, dass in der Molekülstruktur von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) im Festkörper nur eine der beiden Aminogruppen an das Zinkatom koordiniert, ist vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch der $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden zurückzuführen. Die monodentate Anbindung eines der beiden $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden ist auch eine mögliche Erklärung für die

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben; C_g1 = Zentroid des Rings C1–C5, C_g2 = Zentroid des Rings C15–C19.

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Zn1-N1	2.185(2)	Zn1-C2	2.348(3)
Zn1-C1	2.148(3)	Zn1-C15	2.063(3)
Bindungswinkel [°]			
N1-Zn1-C1	99.58(11)	Zn1-C15-C20	110.2(2)
N1-Zn1-C15	116.27(10)	Zn1-C1- C_g1	83.7
C1-Zn1-C15	143.82(12)	Zn1-C15- C_g2	109.2
Zn1-C1-C6	116.9(2)		
Ring Slippage [Å]			
Ring C1–C5	1.06	Ring C15–C19	1.90

ölige bis wachsartige Konsistenz von Komplex **46**. Demnach ist diese nicht nur auf Verunreinigungen durch $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) zurückzuführen, welches bei Raumtemperatur als Öl vorliegt, sondern auch durch eine höhere strukturelle Flexibilität von Verbindung **46** bedingt.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) sind mit den NMR-Spektren der Zinkkomplexe des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden vergleichbar. In den ^1H -NMR-Spektren von Komplex **46** sind außerdem die Signale der Verunreinigung $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) vorhanden. Die Verbindung **37** liegt als Mischung von drei Isomeren vor und konnte durch Vergleich mit den NMR-Spektren einer Probe von **37** als Reinsubstanz identifiziert werden. Obwohl sich die beiden $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden in der Festkörperstruktur von **46** durch das Vorliegen einer koordinierten und einer nichtkoordinierten Aminogruppe unterscheiden, rufen sie in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur nur einen einzigen Signalsatz hervor. Dies lässt auf dynamische Prozesse in Lösung schließen. Unter der Annahme, dass in Lösung ebenfalls ein bidentat und ein monodentat gebundener $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Ligand vorliegen, sind diese dynamischen Prozesse mit einer reversiblen Koordination der Stickstoffatome beider $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden verbunden. Vermutlich handelt es sich bei den in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur gefundenen chemischen Verschiebungen daher um einen Mittelwert für einen chelatisierenden sowie für einen monodentaten $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden. Die chemischen Verschiebungen der Signale der an die Aminogruppen gebundenen CH_2 - und CH_3 -Gruppen in **46** ($\delta_{\text{H}} = 2.13$ bzw. 1.98 ppm) unterscheiden sich geringfügig von den entsprechenden Werten in $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**; $\delta_{\text{H}} = 1.85$ bzw. 1.77 ppm).

Zur Untersuchung der strukturellen Prozesse in Lösung wurden ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ im Temperaturbereich von 298 bis 203 K gemessen. Dies wurde unter der Fragestellung durchgeführt, ob sich die bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnellen dynamischen Prozesse bei tiefen Temperaturen verlangsamen lassen, sodass die Signale von zwei auf der NMR-Zeitskala nicht äquivalenten $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden zu beobachten sind. Bis zu einer Temperatur von 203 K trat keine Dekoaleszenz der Signale auf. Allerdings verbreiterten sich die Signale durch Temperaturerniedrigung, was zu sehr stark verbreiterten Signalen bei 203 K führte.

Die Charakterisierung von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) erfolgte auch mittels LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Es wurden der Molekülionenpeak (m/z 476 $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]^{\bullet+}$) und ein Fragmentationenpeak (m/z 270 $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}]^+$) detektiert. Das Fragmentation entsteht durch Abspaltung eines $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden. Beide Signale weisen das zu erwartende Isotopenmuster auf.

Synthese von $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**)

Wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, führt die Umsetzung von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) mit ZnEt_2 oder $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) zur Bildung von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) bzw. $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**). Vor diesem Hintergrund sollte die Reaktivität von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) gegenüber ZnEt_2 und Komplex **4** untersucht werden. Da $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) nicht frei von Verunreinigungen durch $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) isoliert werden konnte, wurde **46** für diese Umsetzungen *in situ* aus $\text{KCp}^{3\text{N}}$ (**40**) und ZnCl_2 hergestellt.

Bei Zugabe einer Lösung von ZnCl_2 in THF zu einer Suspension von $\text{KCp}^{3\text{N}}$ (**40**) und ZnEt_2 in THF bei Raumtemperatur wird $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**) gebildet (Abb. 3.24). Nach der Aufarbeitung wurde Komplex **47** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 78 % erhalten. Die Reinheit des Produkts wurde mittels einer korrekten Elementaranalyse bestätigt. Komplex **47** ist der homologen Verbindung $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) sehr ähnlich.

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**) in *n*-Hexan unter Argonatmosphäre bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Struktur von Komplex **47** (Abb. 3.25) ähnelt sehr stark der für

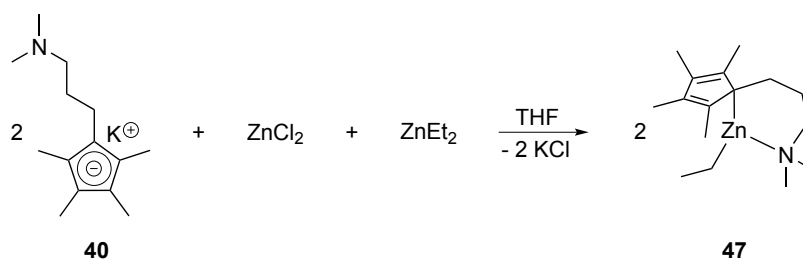


Abbildung 3.24: Synthese von $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**).

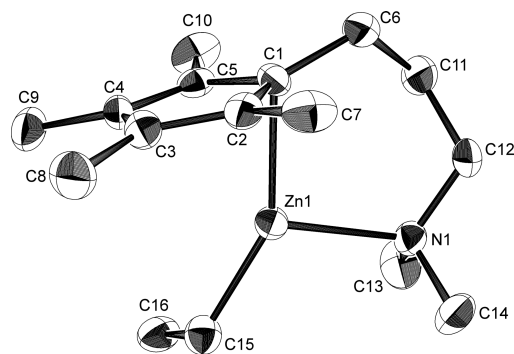


Abbildung 3.25: Molekülstruktur von $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Zn1-N1	2.192(4)	Zn1-C5	2.433(5)
Zn1-C1	2.124(5)	Zn1-C15	1.979(4)
Zn1-C2	2.326(5)		
Bindungswinkel [°]			
N1-Zn1-C1	98.22(17)	Zn1-C1-C6	118.1(4)
N1-Zn1-C15	111.49(17)	Zn1-C1-C _g	75.7
C1-Zn1-C15	149.8(2)		
Ring Slippage [Å]			
Ring C1-C5	0.72		

$[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) ermittelten (siehe Abschnitt 3.3.2, S. 78). Komplex **47** unterscheidet sich von **42** in der Ausbildung eines sechs- anstatt eines fünfgliedrigen Metallazyklus durch die zusätzliche CH_2 -Gruppe des $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur von Verbindung **47** im Festkörper sind in Tab. 3.7 zusammengefasst.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**) sind denen von $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) sehr ähnlich. In den Spektren von Komplex **47** werden zusätzlich die Signale für die dritte CH_2 -Gruppe der Spacereinheit gefunden. Untersuchungen an Komplex **47** mittels LIFDI-TOF-Massenspektrometrie lieferten keinen Peak für das Molekülion, sondern nur einen Peak für ein Fragmention (m/z 270 $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}]^+$). Das Fragmention resultiert aus der Abspaltung der Ethylgruppe.

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**)

Mit dem Ziel der Synthese von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**) wurde $\text{KCp}^{3\text{N}}$ (**40**) mit $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und ZnCl_2 in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1:1 in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Durch Lagerung einer Lösung des Produkts in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten Kristalle erhalten werden. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass im Festkörper $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**) als einzige Verbindung vorlag (Abb. 3.26 und 3.27). Da die Qualität des untersuchten Kristalls relativ schlecht war, werden die Bindungslängen und -winkel nicht angegeben. Sie befinden sich jedoch im erwarteten Bereich und sämtliche Konnektivitäten konnten zweifelsfrei nachgewiesen werden. Komplex **48** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Struktur von **48** ist der des homologen Komplexes $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**) sehr ähnlich. Das Zinkatom in Komplex **48** ist jedoch weiter an der Peripherie des $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden positioniert, als es das Zinkatom bezüglich des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden in **43** ist. Dies spiegelt sich u. a. in einer größeren *Ring Slippage* von 1.13 \AA in Komplex **48** wider (*Ring Slippage* in **43**: 0.80 \AA).

Während der Röntgenstrukturanalyse zufolge im Festkörper (oder zumindest in dem untersuchten Kristall) nur $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**) vorhanden ist, deuten die NMR-Spektren auf das Vorliegen einer Mischung mehrerer Verbindungen hin. Den ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge liegt in einer Lösung des kristallinen Produkts in C_6D_6 oder Toluol[D_8] bei Raumtemperatur eine Mischung der Verbindungen $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**), $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) vor. Die Komplexe **46** und **4** konnten durch Vergleich mit den NMR-Spektren der Reinsubstanzen identifiziert werden. Die Integration der Signale in den ^1H -NMR-Spektren liefert ein Stoffmengenverhältnis der drei Verbindungen **48**, **46** und **4** von 1:0.4:0.4 in C_6D_6 oder Toluol[D_8] bei Raumtemperatur. Ein ^1H -NMR-Spektrum, das das Vorliegen einer Mischung der drei Verbindungen in C_6D_6 bei Raumtemperatur zeigt, ist in Abb. 3.28 dargestellt. Aus den NMR-Spektren ist zu schließen, dass der heteroleptische Komplex **48** in Lösung bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit den beiden homoleptischen Komplexen **46** und **4** steht (Abb. 3.26). Um die Temperaturabhängigkeit der Lage dieses Gleichgewichts zu untersuchen, wurden ^1H -NMR-Messungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt.¹³ Bei einer Temperatur von 333 K wurde ein leicht verändertes Stoffmengenverhältnis der drei Verbindungen **48**, **46** und **4** von 1:0.5:0.5 gefunden.

¹³ Die Signale der drei Verbindungen $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**), $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) in den ^1H -NMR-Spektren liegen bereits bei Raumtemperatur in einem engen Bereich der chemischen Verschiebung ($\delta = 2.06\text{--}1.85\text{ ppm}$ für die Resonanzen der Methylgruppen in C_6D_6). Für Messungen bei tiefen Temperaturen ist mit einer Verbreiterung und einer damit einhergehenden Überlagerung der Signale zu rechnen, weshalb keine Tieftemperatur-NMR-Messungen vorgenommen wurden.

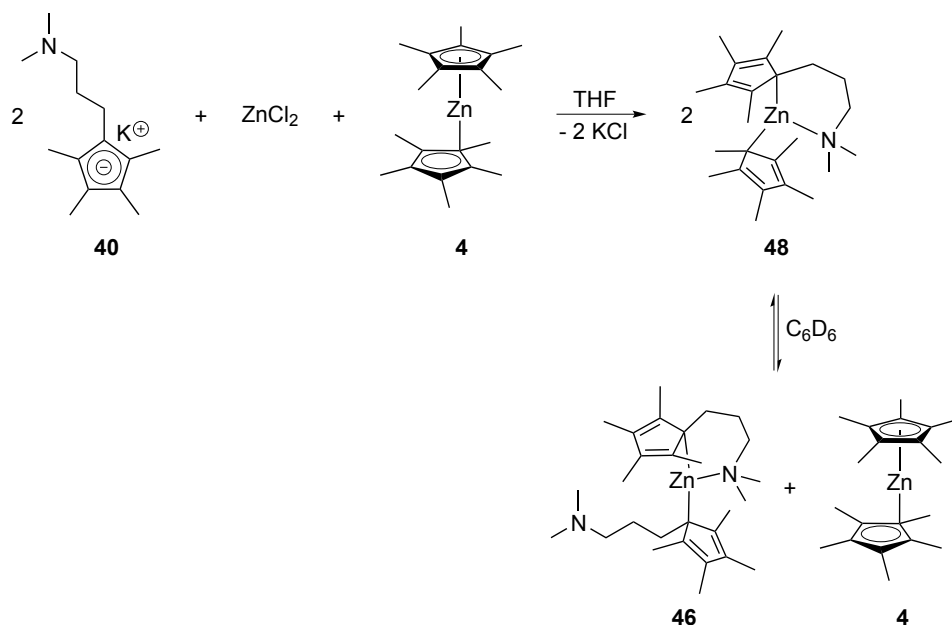


Abbildung 3.26: Bildung von $[\text{ZnCp}^* \text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**), das in Lösung im Gleichgewicht mit $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) vorliegt.

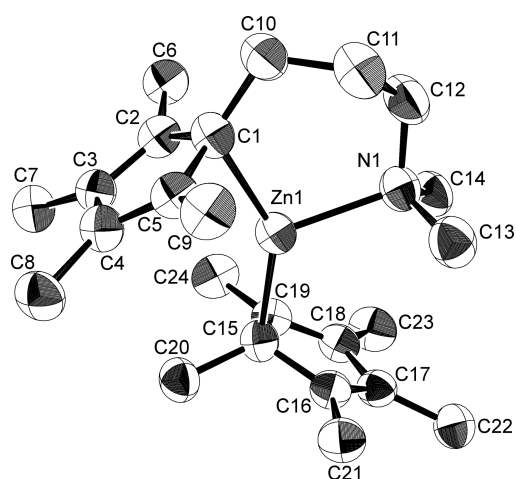


Abbildung 3.27: Molekülstruktur von $[\text{ZnCp}^* \text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

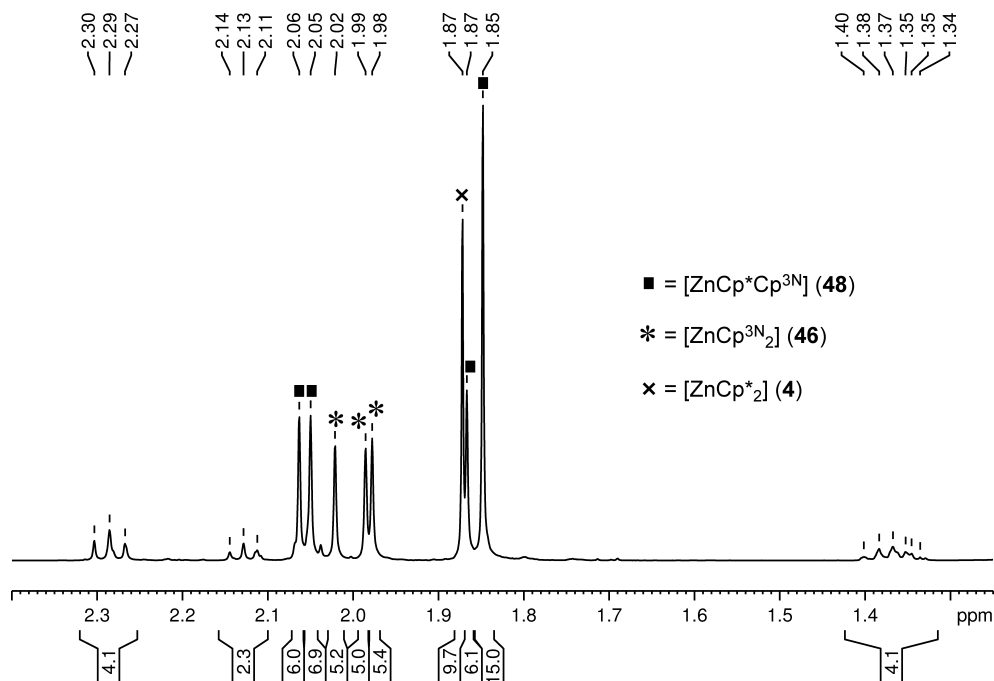


Abbildung 3.28: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, RT, C_6D_6) einer Mischung von $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**; ■), $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**; *) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; x); die Signale der CH_2 -Gruppen lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

DFT-Rechnungen an aminofunktionalisierten Cp-Zinkkomplexen

Die Verbindung $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**) unterscheidet sich von den zuvor beschriebenen Zinkkomplexen des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ - und $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden darin, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem heteroleptischen Komplex **48** und den homoleptischen Komplexen $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) existiert. Im Gegensatz dazu werden die Komplexe $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**) und $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**) laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantitativ aus den entsprechenden homoleptischen Verbindungen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) und ZnEt_2 bzw. $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) gebildet (siehe Abschnitt 3.3.2). Auch $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**) wurde als einzige Komplexverbindung nach der Reaktion von $\text{KCp}^{3\text{N}}$ (**40**) mit ZnEt_2 und ZnCl_2 isoliert, d. h. es wurde mittels NMR-Spektroskopie keine Mischung der Verbindungen **47**, **46** und ZnEt_2 nachgewiesen.

Um diese Beobachtung näher zu untersuchen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt,¹⁴ welche die freien Reaktionsenthalpien (ΔG_{R}) der Reaktionen der jeweiligen homoleptischen Verbindungen zu den heteroleptischen Verbindungen ermitteln sollten. Diese Berechnungen wurden für die Bildung von zwei Äquivalenten $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**),

¹⁴ Die DFT-Rechnungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[23] mit cc-pVTZ-Basissätzen für die Atomsorten Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff^[24] sowie mit dem cc-pVTZ-PP-Basissatz für Zink^[25] mit Hilfe des Programms Gaussian09^[26] durchgeführt. Für weitere Details zu den DFT-Rechnungen sowie zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpien siehe Kap. 6 (Anhang).

[ZnCp* $\text{Cp}^{2\text{N}}$] (**43**), [ZnEtCp $^{3\text{N}}$] (**47**) oder [ZnCp* $\text{Cp}^{3\text{N}}$] (**48**) ausgehend von einem Äquivalent [ZnCp $^{2\text{N}}_2$] (**34**) oder [ZnCp $^{3\text{N}}_2$] (**46**) sowie einem Äquivalent ZnEt $_2$ bzw. [ZnCp* $_2$] (**4**) angestellt. Tatsächlich weisen die in den Rechnungen ermittelten freien Reaktionsenthalpien einen Trend auf, der mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt: Während die freien Reaktionsenthalpien der Bildung von **42**, **43** und **47** $\Delta G_{\text{R}} = -65$, -32 bzw. -34 kJ/mol betragen, wird für Verbindung **48** eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G_{\text{R}} = +13$ kJ/mol gefunden, was einer leicht endergonischen Reaktion entspricht.¹⁵ Daher wird die experimentelle Beobachtung, dass die Verbindungen **42**, **43** und **47** (nahezu) quantitativ vorliegen, während Komplex **48** im Gleichgewicht mit [ZnCp $^{3\text{N}}_2$] (**46**) und [ZnCp* $_2$] (**4**) vorliegt, durch die Rechnungen gestützt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen stellt sich die Frage, weshalb die heteroleptischen Komplexe in den meisten Fällen gegenüber den homoleptischen Verbindungen thermodynamisch bevorzugt sind. Zum einen ist dies vermutlich durch elektronische Effekte begründet. Bei der homoleptischen Verbindung ZnEt $_2$ handelt es sich formal nur um einen 14-Valenzelektronenkomplex, während dem Zinkatom in den Komplexen [ZnEtCp $^{2\text{N}}$] (**42**) und [ZnEtCp $^{3\text{N}}$] (**47**) – je nach Zählweise – 16 (η^1 -Koordination) oder 18 (η^3 -Koordination) Valenzelektronen zugeordnet werden. Zum anderen üben vermutlich auch sterische Wechselwirkungen einen signifikanten Effekt aus. Die Aminozinkocene [ZnCp $^{2\text{N}}_2$] (**34**) und [ZnCp $^{3\text{N}}_2$] (**46**) weisen zwei sterisch anspruchsvolle Liganden auf, sodass die Reaktion zu den heteroleptischen Komplexen, in denen geringere sterische Wechselwirkungen vorliegen, begünstigt sein könnte. Jedoch sind beide Liganden des heteroleptischen Komplexes [ZnCp* $\text{Cp}^{3\text{N}}$] (**48**) sterisch anspruchsvoll, weswegen die Bildung von Komplex **48** ausgehend von [ZnCp $^{3\text{N}}_2$] (**46**) und [ZnCp* $_2$] (**4**) nicht thermodynamisch begünstigt ist und daher eine Mischung dieser drei Verbindungen vorliegt.

Da die heteroleptischen aminofunktionalisierten Cp-Zinkkomplexe im Gleichgewicht mit den entsprechenden homoleptischen Ausgangsverbindungen stehen, ist zu beachten, dass dies Auswirkungen auf die Reaktivität der heteroleptischen Komplexe haben kann. Auch wenn das Gleichgewicht überwiegend auf der Seite des heteroleptischen Komplexes liegt, können einerseits die homoleptischen Verbindungen an einer Reaktion beteiligt sein. Andererseits sollte es möglich sein, durch Zugabe bestimmter Reagenzien die Lage des Gleichgewichts zugunsten der homoleptischen Komplexe zu verschieben oder eine Rückreaktion zu diesen zu induzieren. Als Beispiel sei die Reaktion von [ZnCp* $\text{Cp}^{2\text{N}}$] (**43**) mit [Ph $_3\text{C}$] $^+$ [B(C $_6\text{F}_5$) $_4$] $^-$ in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur genannt. Die Umsetzung führte zu einer komplexen Produktmischung. NMR-spektroskopisch konnte jedoch die Bildung von Triphenylmethan sowie [ZnCp* $_2$] (**4**)

¹⁵ Die absoluten Zahlenwerte der durch diese DFT-Rechnungen erhaltenen freien Reaktionsenthalpien sollten mit Vorsicht betrachtet werden. Dennoch werden die experimentellen Beobachtungen durch die Rechnungen bestätigt.

nachgewiesen werden. In diesem Fall erfolgte also wahrscheinlich die Rückreaktion zur homoleptischen Ausgangsverbindung **4**.

Synthese von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**49**)

Auf Grundlage des Ergebnisses, dass ausgehend von homoleptischen aminofunktionalisierten Zinkocenen heteroleptische Monocyclopentadienyl-Verbindungen und Komplexe mit zwei unterschiedlichen Cp-Liganden erhalten werden können, wurde die Synthese einer Verbindung mit zwei verschiedenen aminofunktionalisierten Cp-Liganden angestrebt. Die Umsetzung von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) mit $\text{KCp}^{3\text{N}}$ (**40**) und ZnCl_2 im Stoffmengenverhältnis von 1:2:1 in THF bei Raumtemperatur führt zur Bildung von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**49**) (Abb. 3.29). Verbindung **49** wurde mit einer Ausbeute von 61 % in Form eines gelblichen Öls erhalten. Die Reinheit des erhaltenen Produkts konnte mittels einer stimmigen Elementaranalyse bestätigt werden. Nach mehrtägiger Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Produkt fest, wobei ein hellbeiger Feststoff erhalten wurde. Kristalle von Komplex **49** für eine Röntgenstrukturanalyse konnten jedoch nicht erhalten werden. Daher beruht die in Abb. 3.29 für Komplex **49** gezeigte Struktur auf einem Vorschlag.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**49**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur weisen jeweils einen Signalsatz für einen $\text{Cp}^{3\text{N}}$ - sowie für einen $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden auf. Durch Vergleich mit den NMR-Spektren von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) und $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**), deren Signale sich bezüglich der chemischen Verschiebung deutlich von den für Komplex **49** gefundenen unterscheiden, konnte die Bildung des heteroleptischen Komplexes **49** belegt werden. Bemerkenswert ist im ^1H -NMR-Spektrum von **49** ein relativ großer Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden Signale der Protonen der Methylgruppen, welche an die Aminogruppen gebunden sind. Eines dieser Signale liegt bei $\delta = 2.13\text{ ppm}$, während das andere bei $\delta = 1.48\text{ ppm}$ beobachtet wird. Dieser Unterschied in der chemischen Verschiebung könnte auf das Vorliegen einer koordinierten und einer nichtkoordinierten Aminogruppe hindeuten. Des Weiteren ist eine Verbreiterung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **49** auffällig. Dies könnte darauf hinweisen, dass in

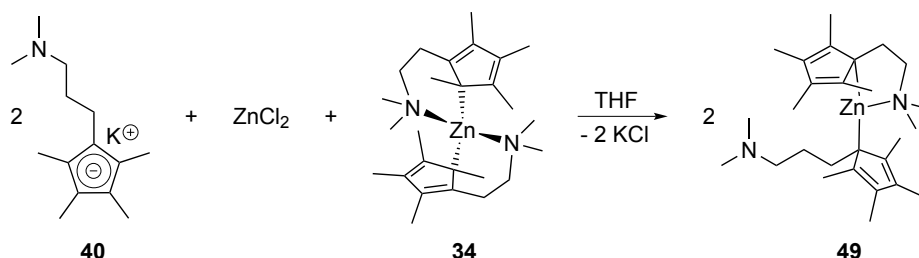


Abbildung 3.29: Bildung von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**49**); die gezeigte Struktur von **49** ist ein Vorschlag.

Lösung schnelle strukturelle Dynamiken ablaufen, die möglicherweise mit der reversiblen Koordination der Aminogruppen beider aminofunktionalisierter Cp-Liganden einhergehen.

Einen weiteren Beleg für die Bildung des heteroleptischen Komplexes $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**49**) liefern die LIFDI-TOF-Massenspektren des Produkts. So wurden der Molekülionenpeak (m/z 462 $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}\text{Cp}^{2\text{N}}]^{\bullet+}$) sowie ein Fragmentationenpeak (m/z 270 $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}]^+$) gefunden. Das Fragmentation entsteht durch Abspaltung des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden. Es wurden jedoch keine Peaks für die Ionen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]^{\bullet+}$ (m/z 448) oder $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]^{\bullet+}$ (m/z 476) detektiert, welche auf die Anwesenheit der homoleptischen Verbindungen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) oder $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) hindeuten würden.

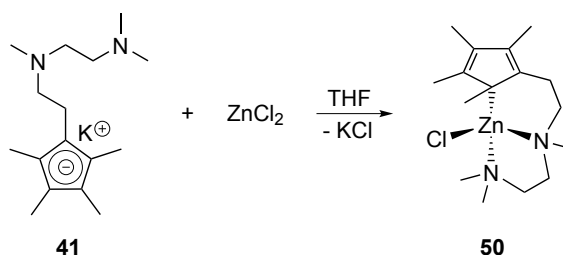
Aufgrund der öligen Konsistenz von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**49**) konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Der Strukturvorschlag in Abb. 3.29 beruht auf der Ähnlichkeit von Komplex **49** zu $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**). Wie Verbindung **46** ist **49** direkt nach der Synthese ein Öl, welches eine sehr hohe Löslichkeit in *n*-Hexan aufweist. Dies deutet auf eine „offene“ Struktur hin, in der einer der beiden aminofunktionalisierten Cp-Liganden als monodentater Ligand koordiniert ist. Eine solche Struktur erscheint auch aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der beiden aminofunktionalisierten Cp-Liganden sinnvoll. DFT-Rechnungen (BP86/TZVP) an Verbindung **49** ergaben ebenfalls, dass eine „offene“ Struktur des Komplexes mit einem monodentaten und einem bidentaten Liganden energetisch günstiger sein sollte als eine Struktur mit zwei bidentat gebundenen Liganden.¹⁶

3.3.4 Synthese eines Zinkkomplexes des Cp^{tmeda} -Liganden

Im Gegensatz zur Struktur des Aminozyklopentadienylzinkocens $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) ist in der Festkörperstruktur von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) nur einer der beiden aminofunktionalisierten Cp-Liganden über die Aminogruppe an das Zinkatom koordiniert. Dies zeigt, dass der $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Ligand im Vergleich zum $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden einen größeren sterischen Anspruch aufweist. Dennoch wird durch die Koordination des $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden nur wenig mehr als die Hälfte der Koordinationssphäre des Zinkzentralatoms abgeschirmt. Im Hinblick auf eine effektivere sterische Abschirmung wurde nach größeren aminofunktionalisierten Cp-Liganden gesucht. Als geeigneter Ligandvorläufer erschien Cp^{tmeda} ($\text{Cp}^{\text{tmeda}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$), da dieser als tridentater Ligand an das Zinkatom koordinieren könnte.

Das Kaliumcyclopentadienid $\text{KCp}^{\text{tmeda}}$ (**41**) reagiert mit einem Äquivalent ZnCl_2 in THF bei Raumtemperatur unter Bildung des Chloridokomplexes $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) (Abb. 3.30). Komplex **50** konnte in Form eines hellbeigen Feststoffs in 95 %iger Ausbeute erhalten

¹⁶ Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Stefan Mebs durchgeführt.

Abbildung 3.30: Synthese von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**).

werden. Eine Elementaranalyse bestätigte die Bildung von Verbindung **50**.¹⁷ Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Zinkkomplexen mit aminofunktionalisierten Cp-Liganden, die keine Chloridoliganden aufweisen, ist **50** in unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Dagegen löst sich Komplex **50** in THF und Dichlormethan und ist daher in Bezug auf die Löslichkeit dem dinuklearen Chloridokomplex $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) ähnlich.

Eine Lösung von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) in CH_2Cl_2 wurde mit *n*-Hexan überschichtet und anschließend bei 5 °C gelagert, wodurch für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten wurden. Komplex **50** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist mononuklear, wobei der Cp^{tmeda} -Ligand in einem tridentaten Koordinationsmodus an das Zinkatom koordiniert und der Chloridoligand die vierte Koordinationsstelle am Zinkzentralatom besetzt (Abb. 3.31). Die mononukleare Struktur von Verbindung **50** unterscheidet sich somit von der dinuklearen Struktur, die für $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**) gefunden wurde. Der Zink-Chlor-Abstand ist in Komplex **50** mit 2.2543(7) Å kürzer als die Zink-Chlor-Abstände in Verbindung **44** (gemittelt 2.35 Å). Der Cp-Ring des Cp^{tmeda} -Liganden ist in einem η^1 -Modus an das Zinkatom gebunden, wobei der kürzeste Zink-Kohlenstoff-Abstand (Zn-C8 2.080(2) Å) zu einem der α -Kohlenstoffatome ausgebildet wird. Der Koordinationsmodus des Cp-Rings des Cp^{tmeda} -Liganden lässt sich mit einem Zn-C(η^1)-C_g-Winkel von 100.0° (Zn-C8-C_g) nicht eindeutig einer $\eta^1(\pi)$ - oder $\eta^1(\sigma)$ -Koordination zuordnen. Das innere Stickstoffatom ist mit einer Zink-Stickstoff-Bindungslänge von 2.144(2) Å (Zn-N1) an das Zinkatom gebunden, während die Bindungslänge zum äußeren Stickstoffatom 2.0947(19) Å (Zn-N2) beträgt. Die intramolekulare Koordination beider Aminogruppen bedingt die Bildung eines sechsgliedrigen sowie eines fünfgliedrigen Metallazyklus.

Die Molekülstruktur von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) im Festkörper ist chiral. Es sind drei Chiralitätszentren vorhanden: das Zinkatom, das zinkkoordinierte Ringkohlenstoffatom (C8) sowie das Stickstoffatom der inneren Aminogruppe (N1). Der mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchte Kristall enthielt nur ein Enantiomer der Verbindung **50**. In diesem

¹⁷ Der für den Kohlenstoffgehalt ermittelte Wert von 54.18 % weicht leicht von dem für $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) zu erwartenden Wert (54.86 %) ab. Dies könnte einerseits auf die große Luftempfindlichkeit von Komplex **50** zurückzuführen sein. Andererseits lagen möglicherweise geringe Mengen restlichen Zinkchlorids vor, die sich nicht vom Produkt abtrennen ließen.

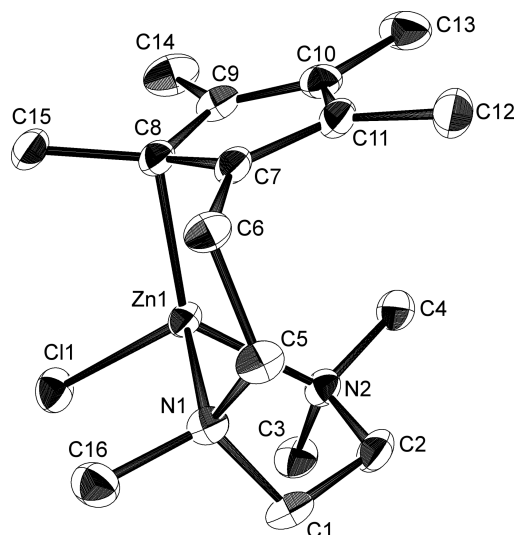


Abbildung 3.31: Molekülstruktur von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) im Festkörper. In dem mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Kristall war nur das Enantiomer vorhanden, welches eine *R*-Konfiguration der drei Stereozentren (Zn1, N1, C8) aufweist. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

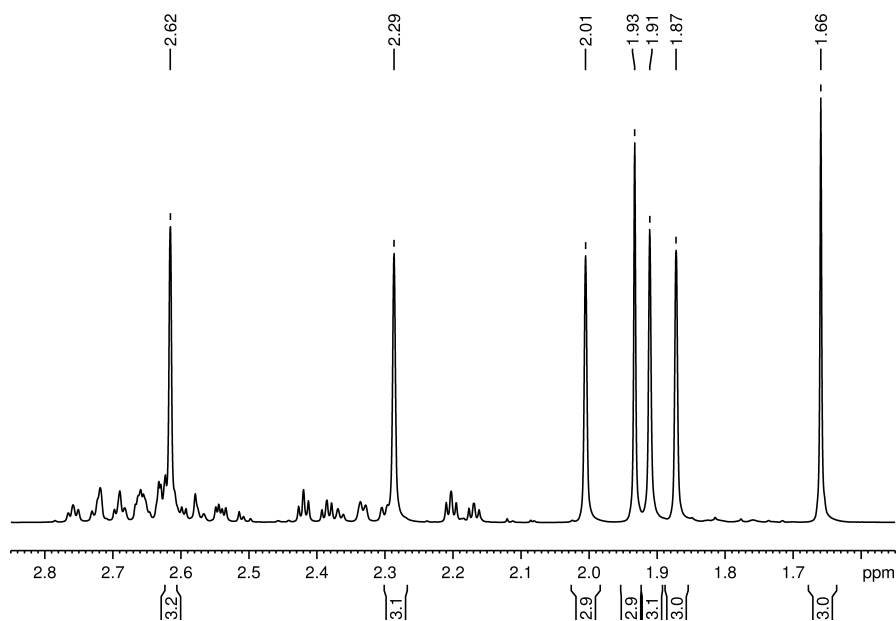
weisen alle drei Chiralitätszentren eine *R*-Konfiguration auf. In Lösung liegt jedoch eine racemische Mischung vor. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Struktur von Komplex **50** im Festkörper sind in Tab. 3.8 zusammengefasst.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur unterscheiden sich deutlich von den NMR-Spektren aller in dieser Arbeit diskutierter Zinkkomplexe mit aminofunktionalisierten Cp-Liganden. Während bei letzteren Signale für in Lösung bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala C_s -symmetrische Cp-Liganden gefunden werden, was zu einer verringerten Anzahl von beobachteten Signalen in den NMR-Spektren führt, ist dies bei Komplex **50** nicht der Fall. So ergibt sich beispielsweise für jede der sieben Methylgruppen des Cp^{tmeda} -Liganden sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ein einzelnes Signal. Ebenso sind im ^1H -NMR-Spektrum alle acht Protonen der CH_2 -Gruppen inäquivalent, was zu einem komplexen Kopplungsmuster führt. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **50** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur ist in Abb. 3.32 gezeigt.

Anhand der NMR-Spektren von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) ist ersichtlich, dass in Lösung bei Raumtemperatur keine auf der NMR-Zeitskala schnellen strukturellen Dynamiken existieren, welche den Cp^{tmeda} -Liganden C_s -symmetrisch erscheinen ließen. Unter der Annahme, dass in Lösung eine ähnliche Struktur wie im Festkörper vorliegt, lässt sich ein möglicher dynamischer Prozess formulieren, der zu einer solchen magnetischen Äquivalenz beider Seiten des Cp^{tmeda} -Liganden führen würde. Dieser wäre damit verbunden, dass sich die beiden enantiomeren Formen von Komplex **50** ineinander umwandeln (Abb. 3.33).

Tabelle 3.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

Bindungslängen [Å]			
Zn1-Cl1	2.2543(7)	Zn1-N2	2.0947(19)
Zn1-N1	2.144(2)	Zn1-C8	2.080(2)
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Zn1-N1	107.04(6)	N1-Zn1-C8	107.48(10)
Cl1-Zn1-N2	105.48(7)	N2-Zn1-C8	129.51(10)
Cl1-Zn1-C8	114.90(8)	Zn1-C8-C15	104.03(17)
N1-Zn1-N2	87.21(9)	Zn1-C8-C _g	100.0
Ring Slippage [Å]			
Ring C7–C11	1.58		

**Abbildung 3.32:** ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, RT, CD_2Cl_2) von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**). Die sieben Singulettsignale sind den Protonen der Methylgruppen und die kleineren Multiplettsignale sind den Protonen der CH_2 -Gruppen zuzuordnen.

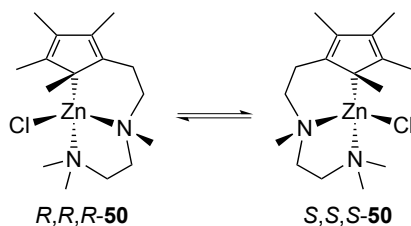


Abbildung 3.33: Mögliche strukturelle Dynamik von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**). Dieser dynamische Prozess entspricht einer Umwandlung der beiden zueinander enantiomeren Formen von **50**.

Daher müsste eine Inversion der Konfiguration aller drei Stereozentren des Moleküls erfolgen. Dies wäre jedoch nicht allein durch sigmatrope Umlagerungen des Cp-Rings möglich, sondern es müssten auch Zink-Stickstoff-Bindungen gebrochen werden.¹⁸ Daher ist zu erwarten, dass ein solcher Prozess eine hohe Aktivierungsenergie besitzt und bei Raumtemperatur nicht abläuft oder nur langsam bezüglich der NMR-Zeitskala erfolgt.

$[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) wurde auch mittels eines LIFDI-TOF-Massenspektrums charakterisiert. Für das protonierte Molekülion ($[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}\text{H}]^+$) wurde ein Peak bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von m/z 349 gefunden. Das Signal weist das zu erwartende Isotopenmuster auf.

Im Hinblick auf die Erzeugung eines kationischen Komplexes ausgehend von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) wäre es von Interesse, den Chloridoliganden durch einen anderen Liganden zu substituieren. Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten $\text{KCp}^{\text{tmeda}}$ (**41**) mit ZnCl_2 gelang es jedoch nicht, das homoleptische Zinkocen $[\text{ZnCp}^{\text{tmeda}}_2]$ darzustellen. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den zu hohen sterischen Anspruch von zwei Cp^{tmeda} -Liganden zurückzuführen. Die Zugabe von ZnCl_2 zu einer Mischung von $\text{KCp}^{\text{tmeda}}$ (**41**) und ZnEt_2 führte nicht zur Bildung des Monocyclopentadienyl-Komplexes $[\text{ZnEtCp}^{\text{tmeda}}]$. Versuche, den Chloridoliganden nach der Isolierung von Komplex **50** durch einen anderen Liganden zu ersetzen, waren ebenso erfolglos wie Versuche einer direkten Erzeugung eines kationischen Komplexes ausgehend von **50**. So führten die Umsetzungen von $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) mit Methyllithium oder KCp^* nicht zur Bildung von $[\text{ZnMeCp}^{\text{tmeda}}]$ bzw. $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{\text{tmeda}}]$. In den Reaktionen von Komplex **50** mit AgPF_6 oder $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ konnte keine Bildung eines definierten kationischen Produkts ($[\text{ZnCp}^{\text{tmeda}}]^+$) nachgewiesen werden.

3.3.5 Synthese eines Zinkkomplexes des $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden

In der Literatur wurde bisher nur über die Synthese von Zinkkomplexen mit donor-funktionalisierten Cp-Liganden berichtet, in denen die Donorgruppe eine Aminogruppe

¹⁸ Eine alleinige 1,3-Umlagerung am Cp-Ring würde zur Bildung eines Diastereomers führen.

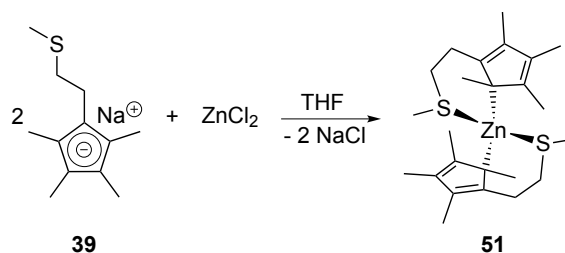


Abbildung 3.34: Synthese von $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**).

ist.^[5–7] Da die Art des Donoratoms große Auswirkungen auf die Struktur und Reaktivität von Komplexen donorfunktionalisierter Cp-Liganden hat, sollte eine Variation des Donoratoms vorgenommen werden. Für Reaktivitätsstudien wurde der thiofunktionalisierte Ligandvorläufer $\text{Cp}^{2\text{S}}$ ($\text{Cp}^{2\text{S}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$) eingesetzt. Dieser wurde gewählt, weil schwefelbasierte Liganden eine gute Koordinationsfähigkeit in Komplexen mit Zink aufweisen. Erwähnenswert ist, dass Zink in biologischen Systemen, abgesehen von Stickstoff- und Sauerstoffdonorliganden, bevorzugt durch Schwefeldonorliganden koordiniert wird. Als wichtiges Beispiel sei die Koordination von Zinkionen in Proteinen durch die Aminosäure Cystein genannt.^[27]

Die Umsetzung von $\text{NaCp}^{2\text{S}}$ (**39**) und ZnCl_2 in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 in THF bei Raumtemperatur führt zur Bildung des thiofunktionalisierten Zinkocens $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) (Abb. 3.34). Die Synthese erfolgte nach der gleichen Methode wie die des aminofunktionalisierten Zinkocens $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**). Nach der Aufarbeitung wurde Komplex **51** in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 75 % erhalten. Die Reinheit des Produkts konnte mittels einer korrekten Elementaranalyse belegt werden. Verbindung **51** ähnelt in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften dem aminofunktionalisierten Komplex **34**. So ist **51** sehr empfindlich gegenüber Luft und ist gut in aprotischen organischen Lösungsmitteln löslich, mit Ausnahme von kaltem ($-90\text{ }^\circ\text{C}$) *n*-Hexan.

Einkristalle von $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**), die für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich waren, wurden durch Lagerung einer Lösung von **51** in *n*-Hexan bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung **51** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$. Die Struktur von **51** weist eine große Ähnlichkeit zu der Struktur des aminofunktionalisierten Zinkocens $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) auf (Abb. 3.35). Beide $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden sind als Chelatliganden über eines der Ringkohlenstoffatome sowie über das Schwefelatom der Thiogruppe koordiniert. Durch das Zinkatom verläuft eine C_2 -Achse, sodass die beiden $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden durch eine Symmetrieoperation ineinander überführbar sind. In der Kristallstruktur sind zwei kristallografisch unabhängige Moleküle vorhanden. Da sich diese beiden Moleküle hinsichtlich ihrer Bindungsparameter kaum unterscheiden, wird im Folgenden nur eines diskutiert. Die Zink-Kohlenstoff-Bindungslänge zum η^1 -koordinierten Ringkohlenstoffatom liegt mit

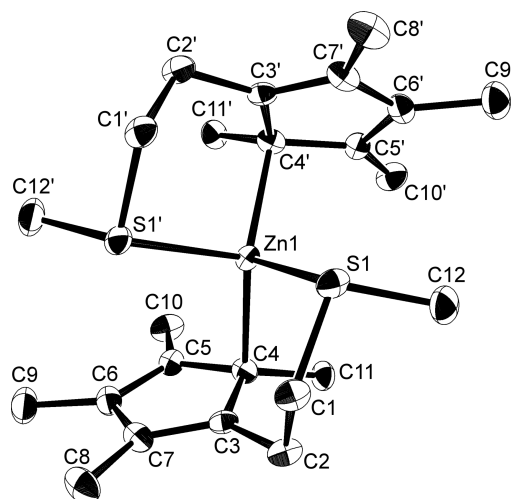


Abbildung 3.35: Molekülstruktur von $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) im Festkörper. Es ist nur eines von zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen gezeigt. Die beiden $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden sind durch eine Symmetrieoperation (C_2 -Achse) ineinander überführbar; durch die C_2 -Achse generierte Positionen sind mit einem Strich gekennzeichnet. Die Kristallstruktur besteht aus einer racemischen Mischung von zwei Enantiomeren, wovon hier das Enantiomer abgebildet ist, welches eine *R*-Konfiguration aller vier Stereozentren (beide S1- und C4-Atome) sowie eine *R*-Konfiguration der axialen Chiralität aufweist. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

2.110(6) Å ($\text{Zn}-\text{C4}$) im gleichen Bereich wie die $\text{Zn}-\text{C}(\eta^1)$ -Bindungslängen in den zuvor beschriebenen Komplexen aminofunktionalisierter Cp-Liganden. Die Anbindung erfolgt über eines der α -ständigen Kohlenstoffatome, sodass sich ein sechsgliedriger Metallazyklus ergibt. Die Zink-Schwefel-Bindungslänge beträgt 2.4892(16) Å. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Struktur von Komplex **51** im Festkörper sind in Tab. 3.9 angegeben.

Wie das aminofunktionalisierte Zinkocen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) ist auch $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) chiral. In Komplex **51** sind vier Stereozentren vorhanden, nämlich die beiden zinkkoordinierten Ringkohlenstoffatome (C4) und die beiden Schwefelatome, die durch Koordination an das Zinkatom asymmetrisch substituiert sind. Außerdem besteht bedingt durch die Spirostruktur axiale Chiralität. In der Kristallstruktur von **51** ist eine racemische Mischung von zwei Enantiomeren vorhanden, von denen eines eine *R*-Konfiguration aller vier Stereozentren sowie eine *R*-Konfiguration der axialen Chiralität aufweist (das andere Enantiomer besitzt dementsprechend umgekehrte Konfigurationen).¹⁹

Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur sind denen von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) sehr ähnlich. Beide $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden sind in den

¹⁹ Durch eine Symmetrieoperation (Spiegelung) in der Raumgruppe $P2_1/c$ werden die beiden Enantiomere ineinander überführt, sodass $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) als Racemat kristallisiert.

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**). Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben. Es werden nur die Parameter für eines von zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen aufgeführt; die Bindungslängen und -winkel des anderen Moleküls sind sehr ähnlich. Durch die C_2 -Achse generierte Positionen sind mit einem Strich gekennzeichnet.

Bindungslängen [Å]			
Zn1-S1	2.4892(16)	Zn1-C4	2.110(6)
Bindungswinkel [°]			
S1-Zn1-S1'	86.54(8)	Zn1-S1-C12	110.2(2)
S1-Zn1-C4	104.87(17)	C1-S1-C12	101.8(3)
S1-Zn1-C4'	110.29(16)	Zn1-C4-C11	105.5(4)
C4-Zn1-C4'	131.0(3)	Zn1-C4-C _g	102.0
Zn1-S1-C1	99.0(2)		
Ring Slippage [Å]			
Ring C3–C7	1.66		

NMR-Spektren äquivalent und C_s -symmetrisch bezüglich der NMR-Zeitskala. Es ist anzunehmen, dass bei Komplex **51** eine ähnliche strukturelle Dynamik vorliegt, wie sie für **34** formuliert wurde (siehe Abschnitt 3.3.2, S. 76). Mittels dieser strukturellen Dynamik lässt sich die in den NMR-Spektren beobachtete C_s -Symmetrie der $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden erklären, während keine solche Symmetrie in der Festkörperstruktur von **51** vorliegt. Wie im Fall von Verbindung **34** findet bei **51** in Lösung wahrscheinlich eine konzertierte 1,3-Umlagerung an den Cp-Ringen beider $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden statt. Dies bedeutet, dass die beiden zueinander enantiomeren Formen von Komplex **51** ineinander umgewandelt werden. Möglicherweise geht dies mit einem Bruch der Zink-Schwefel-Bindungen einher, da auch die Konfigurationen der Schwefelatome invertiert werden.

Des Weiteren konnte $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) durch LIFDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Es wurden Peaks für das Molekülion (m/z 454 $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]^{\bullet+}$) und ein Fragmention (m/z 259 $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}]^+$) erhalten. Das Fragmention entsteht durch Abspaltung eines $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden. Beide Signale weisen das jeweils zu erwartende Isotopenmuster auf.

3.3.6 Synthese kationischer donorfunktionalisierter Cp-Zinkkomplexe

Die verschiedenen donorfunktionalisierten Cp-Liganden wurden eingesetzt, um letztlich kationische Cp-Zinkkomplexe zu synthetisieren, in denen eine intramolekulare Stabilisierung des stark elektrophilen Zinkatoms durch die Donorgruppe erfolgt. Daher wurden Versuche unternommen, die synthetisierten neutralen donorfunktionalisierten Cp-Zinkkomplexe in kationische Verbindungen zu überführen. Insbesondere die heteroleptischen Neutralkomplexe, d. h. $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**), $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**) und $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**), erschienen geeignet für die Erzeugung von kationischen Komplexen, da diese über die Abstraktion des monodentat gebundenen Liganden (des Ethyl- bzw. Cp*-Liganden) erfolgen könnte. Reaktionen der heteroleptischen Komplexe mit verschiedenen Reagenzien zur Generierung von Kationen (z. B. $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$, $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) führten jedoch nicht zur selektiven Bildung von kationischen Verbindungen. Stattdessen wurden komplexe Produktmischungen erhalten. Dieses Problem lässt sich vermutlich auf drei Ursachen zurückführen: Erstens liegen die heteroleptischen Verbindungen **42**, **43**, **47** und $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**) stets im Gleichgewicht mit den entsprechenden homoleptischen Verbindungen vor, auch wenn das Gleichgewicht im Fall der Komplexe **42**, **43** und **47** überwiegend auf Seiten der heteroleptischen Verbindungen liegt. Daher können auch die homoleptischen Komplexe an Reaktionen beteiligt sein. Zweitens zeigte sich, dass keine Selektivität besteht, welcher der beiden Liganden, d. h. der monodentate Ligand oder der aminofunktionalisierte Cp-Ligand, von den zur Kationenerzeugung eingesetzten Reagenzien abstrahiert wird. Demnach lässt sich kein Chelateffekt beobachten, der eine Abstraktion des aminofunktionalisierten Cp-Liganden unterbinden würde. Drittens könnte die Bildung einer großen Anzahl verschiedener Produkte auf eine Zersetzung von möglicherweise intermediär entstehenden kationischen Zinkkomplexen zurückzuführen sein. Um die ersten beiden Probleme zu vermeiden, wurden in darauffolgenden Versuchen anstelle der heteroleptischen Verbindungen die homoleptischen Komplexe $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**), $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) sowie $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) als Ausgangsverbindungen zur Bildung kationischer Verbindungen eingesetzt. Um eine möglicherweise entstehende kationische Spezies zu stabilisieren, wurden die Reaktionen in Gegenwart eines Neutralliganden (Pyridin) durchgeführt.

Synthese von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**)

Die Reaktion des aminofunktionalisierten Zinkocens $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) mit dem Pyridiniumsalz $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und einem Überschuss Pyridin bei Raumtemperatur in 1,2-Difluorbenzol ergibt die kationische Verbindung $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**;

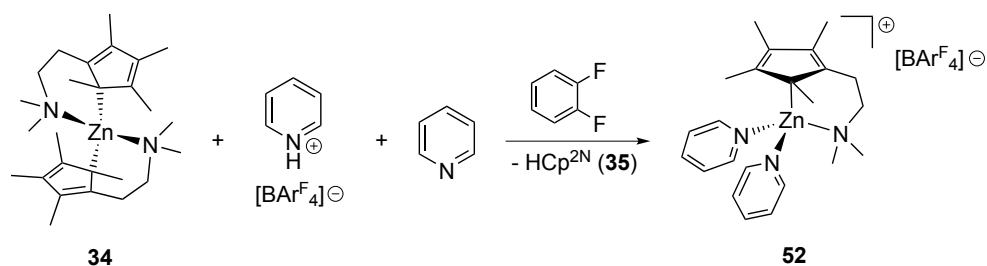


Abbildung 3.36: Synthese von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (**52**).

py = Pyridin) (Abb. 3.36). $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ wurde *in situ* durch Zugabe von Pyridin (3 eq bezüglich $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$) zu einer Lösung von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ in 1,2-Difluorbenzol hergestellt. Die erhaltene hellbeige Lösung wurde zu einer farblosen Lösung von Komplex **34** (leichter Überschuss bezüglich $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$) in 1,2-Difluorbenzol gegeben, woraufhin sich die resultierende Reaktionslösung leuchtend gelb färbte. Komplex **52** wurde isoliert, indem die nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhaltene Produktmischung mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Auf diese Weise wurden neutrale Nebenprodukte und Verunreinigungen entfernt, wie beispielsweise $\text{HCp}^{2\text{N}}$ (**35**), Reste von Komplex **34** und überschüssiges Pyridin. Dabei wurde Verbindung **52** in Form eines gelben Feststoffs in 90 %iger Ausbeute isoliert. Eine stimmige Elementaranalyse bestätigte die Reinheit des erhaltenen Produkts.

Die Reaktion von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ beruht auf der Protonierung eines $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden in Komplex **34**. Dies führt zur Bildung von $\text{HCp}^{2\text{N}}$ (**35**) und einer kationischen Zinkspezies. Die resultierende kationische Spezies wird durch die Koordination von Pyridin stabilisiert, wodurch $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (**52**) gebildet wird.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (**52**) ist je ein Signalsatz für den $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden, die zwei Pyridinliganden sowie für das $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ -Gegenion vorhanden. Die Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum belegt, dass in Komplex **52** zwei Pyridinliganden pro Formeleinheit vorliegen. Die Signale der Pyridinliganden im ^1H -NMR-Spektrum sind im Vergleich zu den Signalen von nichtkoordiniertem Pyridin stark verbreitert. Unter der Annahme eines bidentat gebundenen $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden ergibt sich eine tetraedrische Koordinationsgeometrie am Zinkatom (vgl. auch mit der im Folgenden beschriebenen Struktur von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (**53**) im Festkörper). Ein Indiz für eine intramolekulare Koordination der Aminogruppe an das Zinkatom ist die Tieffeldverschiebung der Signale der Protonen der CH_2N - und NMe_2 -Gruppen in den ^1H -NMR-Spektren von **52** verglichen mit den entsprechenden Signalen der neutralen

Verbindung $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**). Die Tieffeldverschiebung beträgt $\Delta\delta = 0.80$ ppm für die CH_2N -Gruppe und $\Delta\delta = 0.47$ ppm für die NMe_2 -Gruppe.²⁰

Die Identität von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**) konnte auch mittels eines LIFDI-TOF-Massenspektrums bestätigt werden. Es wurde der Peak für das Kation $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+$ (m/z 414) zusammen mit den zu erwartenden Isotopenpeaks detektiert. Außerdem wurde ein Peak für das Fragmention $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})]^+$ (m/z 335) gefunden, welches aus der Abspaltung eines Pyridinliganden resultiert.

Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche konnten keine Einkristalle von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**) erhalten werden, die von hinreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse waren. Die Struktur von Verbindung von **52** ist vermutlich ähnlich zu der Festkörperstruktur von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**), die im Folgenden beschrieben wird.

Synthese von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**)

Nach der gleichen Methode wie bei der Darstellung von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**) können die kationischen Verbindungen $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**) synthetisiert werden (Abb. 3.37). Die Komplexe **53** und **54** wurden ausgehend von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**; verunreinigt durch 10–30 mol% $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**)) oder $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) durch Protonierung mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in 1,2-Difluorbenzol dargestellt. Nach der Aufarbeitung wurde die thiofunktionalisierte Verbindung **54** in Form eines gelben Feststoffs in 86 %iger Ausbeute isoliert. Eine korrekte Elementaranalyse von **54** bestätigte die Reinheit des erhaltenen Produkts. Die aminofunktionalisierte Verbindung **53** wurde verunreinigt durch ca. 30 mol% $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) erhalten.

Die aminofunktionalisierte Verbindung $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) lässt sich auch nach einer alternativen Methode darstellen. Dazu wurde $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) bei Raumtemperatur in 1,2-Difluorbenzol mit $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1-3$) umgesetzt (Abb. 3.38). Die Synthese von Komplex **17** wurde in Abschnitt 2.3.2 (S. 29) beschrieben. Der Komplex

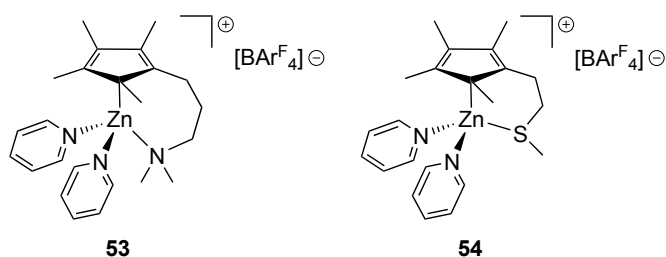


Abbildung 3.37: Die kationischen Verbindungen $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**).

²⁰ Der Berechnung der Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta$) der ^1H -NMR-Signale liegen die Spektren von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**) in 1,2-Difluorbenzol und die Spektren von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) in C_6D_6 zugrunde.

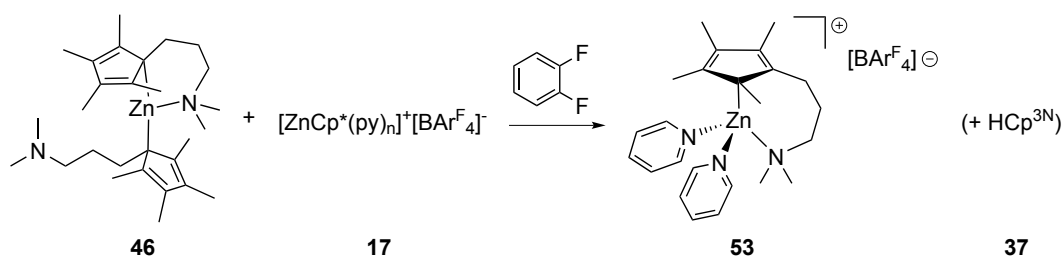


Abbildung 3.38: Alternative Synthesemethode für $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) durch Umsetzung von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) mit $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1-3$).

17 wurde *in situ* durch Zugabe eines Überschusses Pyridin zu einer Lösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) in 1,2-Difluorbenzol erzeugt. Die erhaltene Lösung wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**; verunreinigt durch 10–30 mol% $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**)) in 1,2-Difluorbenzol gegeben. Nach der Aufarbeitung wurde Komplex **53** in Form eines gelben Feststoffs erhalten, welcher durch 20–30 mol% $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**) verunreinigt war. In einigen Fällen enthielt das Produkt auch geringe Mengen von nicht umgesetztem Komplex **17**.

Die Bildung von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) ausgehend von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) und $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**) beruht vermutlich auf der Abstraktion eines $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden des Komplexes **46** durch das $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+$ -Kation. Die daraus resultierende kationische Spezies wird durch Koordination von Pyridin stabilisiert, wobei Komplex **53** entsteht. Die Verbindungen **53** und **17** waren die einzigen Komplexverbindungen, die in der Reaktionsmischung identifiziert werden konnten. Weitere mögliche Produkte der Reaktion, wie z. B. $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**), konnten nicht nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass neutrale Zinkkomplexe während der Aufarbeitung durch Waschen des Produkts mit *n*-Hexan entfernt wurden. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Waschlösung erhaltene Rückstand enthielt laut NMR-spektroskopischer Untersuchung eine Vielzahl verschiedener Verbindungen.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**) sind vergleichbar mit den für $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**) erhaltenen. Es wird je ein Signalsatz für den donorfunktionalisierten Cp-Liganden ($\text{Cp}^{3\text{N}}$ bzw. $\text{Cp}^{2\text{S}}$) sowie für die zwei koordinierten Pyridinliganden und das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Gegenion detektiert. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **53** werden außerdem die Signale der Verunreinigung $\text{HCp}^{3\text{N}}$ (**37**; Mischung von drei Isomeren) identifiziert.

Die Verbindungen $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**) wurden auch mittels LIFDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Während für Komplex **53** nur ein Peak für das Fragmention $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})]^+$ (m/z 349) detektiert wurde, konnten für **54** sowohl der Peak für das Kation $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+$ (m/z 417) als auch ein Peak für das Fragmention $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})]^+$ (m/z 338) gefunden werden.

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) in 1,2-Difluorbenzol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurden Kristalle erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Trotz mehrfacher Versuche, durch Variation der Kristallisationsbedingungen bessere Einkristalle von Komplex **53** zu züchten, konnten nur Kristalle von geringer Qualität erhalten werden. Daher war es nicht möglich, die Raumgruppe der Kristallstruktur zweifelsfrei zu bestimmen. Die Strukturlösung und -verfeinerung von Verbindung **53** wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ durchgeführt.²¹ Pro Formeleinheit des Komplexes **53** sind zwei Moleküle 1,2-Difluorbenzol in der Kristallstruktur vorhanden. Es liegt eine Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle sowie des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions vor.

Trotz der geringen Qualität des untersuchten Kristalls war es möglich, die Konnektivitäten in $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) zu bestimmen (Abb. 3.39). Auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel wird jedoch verzichtet. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass das Zinkatom durch einen $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden sowie zwei Pyridinmoleküle koordiniert wird, sodass sich eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie des Zinkzentralatoms ergibt. Zwischen den $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+$ -Kationen und den $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anionen existieren keine kurzen Abstände, die auf eine Bindung hindeuten könnten. Der $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Ligand ist als bidentater Ligand an das Zinkatom gebunden. Es besteht eine η^1 -Bindung durch eines der α -ständigen Ringkohlenstoffatome und eine intramolekulare Koordination durch das Stickstoffatom der Aminogruppe, was in der Bildung eines siebengliedrigen Metallazyklus resultiert. Somit konnte durch die Kristallstrukturanalyse belegt werden, dass in dem kationischen Komplex **53** eine intramolekulare Koordination durch die Donorgruppe erfolgt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**) zu Komplex **53** ist anzunehmen, dass auch in **52** und **54** eine intramolekulare Koordination der Amino- bzw. Thiodonorgruppe vorliegt.

²¹ Eine sinnvolle Lösung der Struktur von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) ist auch in der Raumgruppe $P2_1$ möglich.

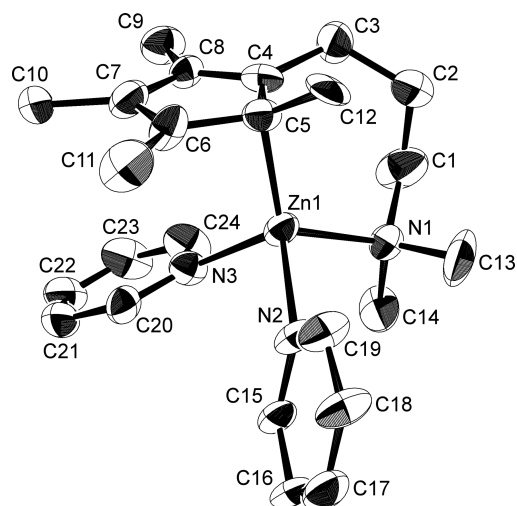


Abbildung 3.39: Struktur des Kations von $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (**53**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind das $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ -Anion, zwei Moleküle 1,2-Difluorbenzol sowie die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Schwingungselipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

3.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass eine Donorfunktion in der Seitenkette eines Cp-Liganden einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der entsprechenden Zinkkomplexe ausübt. Beispielsweise lässt sich durch Einbau einer Donorgruppe die Stabilität der Komplexe verbessern (wie im Fall des Komplexes $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**)) oder eine mononukleare Komplexgeometrie erzielen (wie bei $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**)). Sowohl die Länge der Spacereinheit als auch die Anzahl der Donoratome haben im Fall aminofunktionalisierter Cp-Liganden einen beträchtlichen Einfluss auf die Struktur und Reaktivität der entsprechenden Zinkkomplexe. Zusätzlich wurde demonstriert, dass in kationischen Zinkkomplexen eine intramolekulare Stabilisierung durch die Donorgruppe des funktionalisierten Cp-Liganden erfolgen kann.

Ein Ziel weiterführender Untersuchungen könnte sein, kationische Zinkverbindungen ausschließlich durch einen donorfunktionalisierten Cp-Liganden zu stabilisieren, sodass keine weiteren Neutralliganden zur Stabilisierung erforderlich sind. Ein Ansatz könnte in der stärkeren sterischen Abschirmung des Zinkatoms liegen, wie sie beispielsweise durch Einsatz eines Cp-Liganden mit mehreren Donoratomen in der Seitenkette erreicht werden könnte. Insbesondere die Verwendung eines Cp-Liganden mit drei Donoratomen in der Seitenkette erscheint erfolgversprechend, da dieser in einem kationischen Komplex vier Koordinationsstellen am Zinkzentralatom besetzen könnte. Ein Cp-Ligand mit zwei Donoratomen müsste vermutlich über sterisch anspruchsvolle Substituenten in der Seitenkette verfügen, um eine sterische Abschirmung eines trigonal koordinierten kationischen Zinkzentrums zu bewirken.

Es sollte auch die Möglichkeit bestehen, *in situ* erzeugte kationische donorfunktionalisierte Cp-Zinkkomplexe als Katalysatoren in Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen einzusetzen. Auch wenn diese kationischen Spezies eventuell nicht isolierbar sind, können sie durch ihre hohe Lewis-Acidität katalytische Aktivität aufweisen. Interessant im Hinblick auf eine Anwendung in der Lewis-Säure-Katalyse ist auch zu untersuchen, ob durch eine hemilabile Anbindung des donorfunktionalisierten Cp-Liganden die Koordination von Substratmolekülen ermöglicht wird.

3.5 Experimenteller Teil

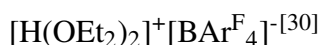
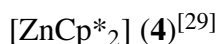
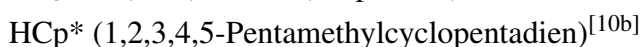
3.5.1 Allgemeine Angaben

Arbeitstechnik

Sämtliche Arbeiten wurden, falls nicht anders vermerkt, unter Luft- und Wasserausschluss in einer Inertgasatmosphäre aus Argon durchgeführt. Die Synthesen erfolgten mit Hilfe einer Schlenk-Apparatur oder in einer argongefüllten Glovebox. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch entgast.

Chemikalien

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach in der Literatur veröffentlichten Synthesemethoden hergestellt:



Die übrigen Chemikalien waren kommerziell erhältlich. 1,2-Difluorbenzol wurde von ABCR gekauft, über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert. Wasserfreies Zinkchlorid wurde von Acros Organics bezogen und in der Glovebox gelagert. Diethylzink wurde als 1 M Lösung in *n*-Hexan von Sigma-Aldrich bezogen. Pyridin wurde vor Gebrauch über Natriumhydrid getrocknet, destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert.

3.5.2 Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an folgenden NMR-Spektrometern gemessen: Bruker Avance 400, Bruker Avance III 300, Bruker Avance III 500. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Spektren bei einer Messtemperatur von 298 K aufgenommen. Bei Verwendung von 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel wurde eine mit

C₆D₆ als Referenzlösungsmittel befüllte Glaskapillare in das NMR-Rohr gegeben. Die chemischen Verschiebungen in den ¹H-NMR-Spektren sind auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels mit den angegebenen Referenzwerten kalibriert. Als Referenz für die chemischen Verschiebungen in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren diene das ¹³C-NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels. Es wurden folgende Referenzwerte verwendet:

C₆D₆: ¹H-NMR: $\delta = 7.15$ ppm (C₆D₅H), ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 128.06$ ppm;
[D₈]Toluol: ¹H-NMR: $\delta = 2.09$ ppm (C₆D₅CD₂H), ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 20.43$ ppm (C₆D₅CD₃);
[D₈]THF: ¹H-NMR: $\delta = 3.58$ und 1.73 ppm ([D₇]THF), ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 67.21$ und 25.31 ppm;
CD₂Cl₂: ¹H-NMR: $\delta = 5.32$ ppm (CDHCl₂), ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 53.84$ ppm;
CDCl₃: ¹H-NMR: $\delta = 7.26$ ppm (CHCl₃), ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 77.16$ ppm.

Die Zuordnung der Signale erfolgte auch mittels ¹³C-APT- sowie ¹H,¹³C-HSQC- und ¹H,¹³C-HMBC-NMR-Spektroskopie.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten an Einkristallen an einem Stoe IPDS 2T- oder einem Bruker D8 VENTURE-Diffraktometer. Weitere Angaben zu den experimentellen Details sind Kap. 6 (Anhang) zu entnehmen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F² mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert (SHELXL-97, SHELXL-2013).^[31]

Elementaranalyse

Die Proben wurden unter Inertbedingungen in Silberschiffchen abgefüllt und in einer HEKAtech Euro EA 3000 elemental analyzer-Apparatur verbrannt.

GC-Massenspektrometrie

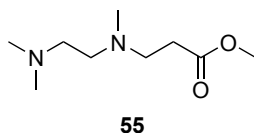
Die GC-Massenspektren wurden mittels eines Agilent Technologies 6890/5973N GC/MS-Systems aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Trennung erfolgte über eine Kapillarsäule. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (70 eV). Als Detektor wurde ein Quadrupol-Massenanalysator mit Sekundärelektronenvervielfacher genutzt.

LIFDI-TOF-Massenspektrometrie

Die LIFDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Micromass Q-TOF 2-Massenspektrometer mit LIFDI 700-Ionenquelle (Linden CMS) aufgenommen.

3.5.3 Synthesen

Synthese von $\text{MeOC(O)(CH}_2)_2\text{NMe(CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (**55**)



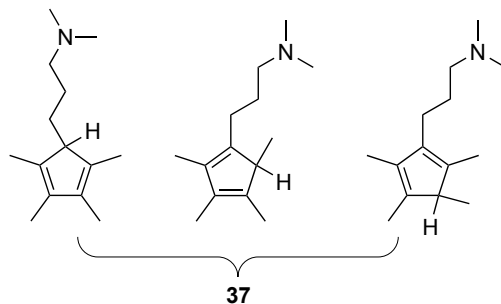
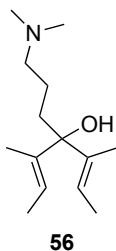
Die Synthese erforderte keine Inertbedingungen. Eine Lösung von Acrylsäuremethylester (4.0 mL, 44 mmol) in Methanol (30 mL) wurde bei RT mit *N,N,N'*-Trimethylethylen-diamin (3.8 mL, 29 mmol) versetzt. Die farblose Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei $\text{MeOC(O)(CH}_2)_2\text{NMe(CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (**55**) in Form einer hellgelben Flüssigkeit erhalten wurde. Ausbeute: 5.4 g, 98 %.

NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **55**:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.53 (s, 3 H; OMe), 2.59 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2 H; CH_2), 2.34 (m, 4 H; CH_2), 2.24 (m, 2 H; CH_2), 2.11 (s, 3 H; NMe), 2.09 ppm (s, 6 H; NMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 172.8, 57.2, 55.3, 53.1, 51.4, 45.7, 42.1, 32.1 ppm.

Synthese von $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (**37**)



Synthese von 56: In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurde unter Argonatmosphäre eine Lösung von 2-Brom-2-buten (als Mischung von *E*- und *Z*-Isomeren; 9.5 mL,

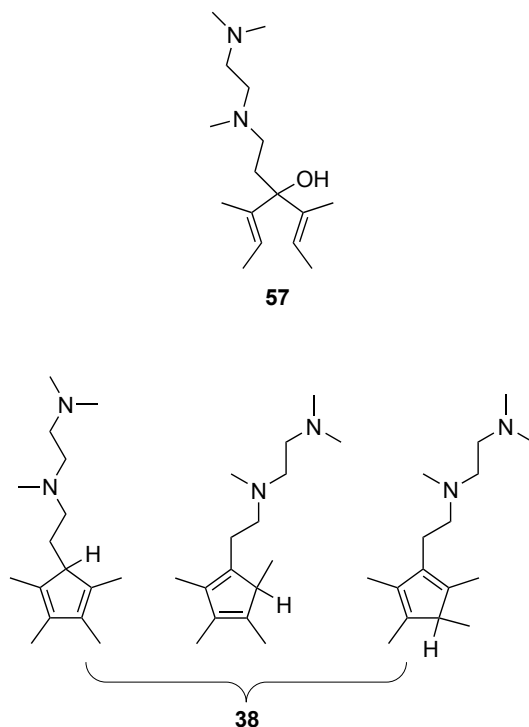
93 mmol, 1.02 eq) in wasserfreiem Diethylether (100 mL) langsam zu einer Suspension von Lithiumgranulat (1.32 g, 190 mmol, 2.08 eq) in Diethylether (50 mL) getropft. Dabei trat eine Erwärmung der Reaktionsmischung ein, sodass sie unter Rückfluss siedete. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von EtOC(O)(CH₂)₃NMe₂ (7.3 g, 46 mmol, 0.5 eq) in Diethylether (30 mL) zutropft, was dazu führte, dass die Reaktionsmischung unter Rückfluss siedete. Nachdem 16 h bei RT gerührt worden war, wurde unter nicht-inerten Bedingungen aufgearbeitet. Die Reaktionsmischung wurde zu einer Lösung von Ammoniumchlorid (31 g) in Wasser (130 mL) gegeben und es wurde mit Diethylether extrahiert (3 x 50 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt **56** wurde ohne weitere Aufreinigung zur Synthese von **37** verwendet.

Synthese von 37: Unter Argonatmosphäre wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler eine Suspension von *p*-Toluolsulfonsäure (10.9 g, 57 mmol, 0.625 eq) in Diethylether (50 mL) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von **56** in wasserfreiem Diethylether (80 mL) gegeben, was zum Erwärmen der Reaktionsmischung führte. Es wurde 2 h bei RT gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erforderte keine Inertbedingungen. Die Reaktionsmischung wurde zu einer Lösung von Natriumcarbonat (21 g) in Wasser (100 mL) gegeben. Es wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende gelbe Öl wurde über Kieselgel filtriert (Eluent: Ethylacetat + 5 % Triethylamin). Das Produkt HC₅Me₄(CH₂)₃NMe₂ (**37**) wurde in Form eines hellgelben Öls erhalten und war von ausreichender Reinheit für die Synthese von K[C₅Me₄(CH₂)₃NMe₂] (**40**). Ausbeute: 6.8 g, 72 %. Die Aufbewahrung von **37** sollte unter Argonatmosphäre über 3 Å-Molsieb erfolgen.

GC/MS-Daten von Verbindung **37**:

GC/EI-MS: *m/z* 207 [M]⁺, 147, 119, 105, 84, 71, 58.

Synthese von $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (**38**)



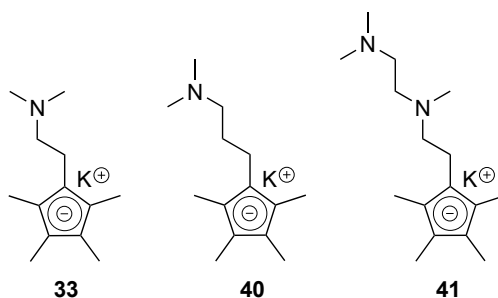
Die Synthese von Verbindung **38** erfolgte nach einer vergleichbaren Vorschrift wie die Synthese von $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (**37**), wobei als Ester-Komponente $\text{MeOC(O)(CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (**55**) eingesetzt wurde.

Der tertiäre Alkohol **57** wurde ausgehend von 2-Brom-2-buten (als Mischung von *E*- und *Z*-Isomeren; 7.4 mL, 73 mmol, 1.02 eq), Lithiumgranulat (1.04 g, 150 mmol, 2.08 eq) und $\text{MeOC(O)(CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (**55**; 5.4 g, 29 mmol, 0.4 eq) erhalten. Die Reaktionsmischung wurde mit einer wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (25 g) gequenchet. Ausgehend vom Rohprodukt **57** wurde durch Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäure (12.3 g, 65 mmol, 0.9 eq) die Verbindung $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (**38**) erhalten. Zum Quenchen der Reaktionsmischung wurde eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat (14 g) verwendet. Die Reinigung erfolgte mittels Kieselgelfiltration (Eluent: Ethylacetat + 5 % Triethylamin). Ausbeute: 4.3 g, 60 %.

GC/MS-Daten von Verbindung **38**:

GC/EI-MS: m/z 250 $[\text{M}]^+$, 192, 149, 115, 72, 58.

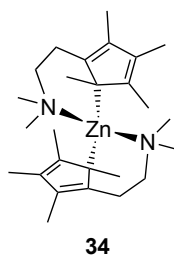
Synthese der Kaliumcyclopentadienide $K[C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2]$ (33**), $K[C_5Me_4(CH_2)_3NMe_2]$ (**40**) und $K[C_5Me_4(CH_2)_2NMe(CH_2)_2NMe_2]$ (**41**)**



Die nachfolgende Syntheseroute wurde zur Darstellung von $K[C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2]$ (KCp^{2N} ; **33**), $K[C_5Me_4(CH_2)_3NMe_2]$ (KCp^{3N} ; **40**) und $K[C_5Me_4(CH_2)_2NMe(CH_2)_2NMe_2]$ (KCp^{tmeda} ; **41**) verwendet.

Kaliumhydrid (1 eq) wurde in THF suspendiert und das entsprechende Cyclopentadienderivat (HCp^{2N} (**35**), HCp^{3N} (**37**) oder HCp^{tmeda} (**38**); 1 eq) wurde langsam unter Rühren bei RT zugetropft. Dabei trat eine Gasentwicklung auf. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 30 min auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden die Kaliumcyclopentadienidderivate **33**, **40** und **41** in Form farbloser Feststoffe erhalten. Ausbeuten: KCp^{2N} (**33**; ausgehend von 7.23 g HCp^{2N} (**35**)): 5.84 g, 67 %; KCp^{3N} (**40**; ausgehend von 830 mg HCp^{3N} (**37**)): 763 mg, 78 %; KCp^{tmeda} (**41**; ausgehend von 2.80 g HCp^{tmeda} (**38**)): 2.06 g, 64 %.

Synthese von $[Zn\{C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2\}_2]$ (34**)**



$K[C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2]$ (**33**; 2.24 g, 9.7 mmol) wurde bei RT in THF (20 mL) suspendiert und mit einer Lösung von $ZnCl_2$ (0.66 g, 4.8 mmol) in THF (10 mL) versetzt. Die resultierende trübe Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 x 10 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel des Extrakts wurde im Vakuum entfernt, wobei Komplex **34** als farbloser Feststoff erhalten wurde. Geringe Mengen an Verunreinigungen, die dazu führen,

dass das Produkt eine gelbliche Färbung und eine ölige Konsistenz aufweist, können durch Waschen mit sehr kleinen Mengen *n*-Hexan bei tiefen Temperaturen (ca. -90 °C) entfernt werden. Ausbeute: 1.19 g, 55 %. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem eine Lösung von **34** in *n*-Hexan bei -30 °C gelagert wurde.

Analytische Daten von Verbindung **34**:

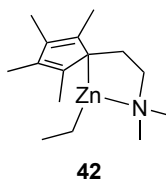
^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.29 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 4 H; CH_2), 2.17 (s, 12 H; CH_3), 1.98 (s, 12 H; CH_3), 1.85 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 4 H; NCH_2), 1.77 ppm (s, 12 H; NMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 124.9 (C_{Ring}), 110.1 (C_{Ring}), 108.3 (C_{Ring}), 62.4 (NCH_2), 46.3 (NMe_2), 24.5 (CH_2), 13.0 (CH_3), 12.4 ppm (CH_3).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Zn}$): C, 69.23 (69.39); H, 10.06 (9.85); N, 6.20 (6.22).

LIFDI-TOF-MS (Toluol): m/z 448 $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]^{\bullet+}$, 256 $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}]^+$.

Synthese von $[\text{ZnEt}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]$ (**42**)



$[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}_2]$ (**34**; 400 mg, 0.89 mmol) wurde in *n*-Hexan (15 mL) gelöst und bei RT mit einer Lösung von ZnEt_2 in *n*-Hexan (1 M, 1.30 mL, 1.30 mmol) versetzt. Die klare Lösung wurde 20 min bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei Komplex **42** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten wurde. Ausbeute: 490 mg, 96 %.

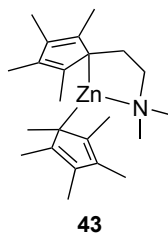
Analytische Daten von Verbindung **42**:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.30 (s, 6 H; CH_3 + t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 2 H; CH_2), 2.15 (s, 6 H; CH_3), 2.01 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 2 H; NCH_2), 1.60 (s, 6 H; NMe_2), 1.29 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 3 H; CH_2CH_3), 0.12 ppm (q, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H; CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 119.4 (C_{Ring}), 103.6 (C_{Ring}), 98.9 (C_{Ring}), 59.6 (NCH_2), 44.3 (NMe_2), 23.2 (CH_2), 13.7 (CH_2CH_3), 11.6 (CH_3), 11.4 (CH_3), -6.2 ppm (CH_2CH_3).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NZn}$): C, 62.79 (62.82); H, 9.54 (9.49); N, 4.40 (4.88).

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]$ (**43**)



Ein Gemisch von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}_2]$ (**34**; 400 mg, 0.89 mmol) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 299 mg, 0.89 mmol) wurde bei RT in *n*-Hexan (15 mL) gelöst. Nachdem die resultierende Lösung 30 min bei RT gerührt worden war, wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Dabei wurde Komplex **43** in Form eines blassgelben Feststoffs erhalten. Ausbeute: 508 mg, 73 %. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem eine Lösung von **43** in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurde.

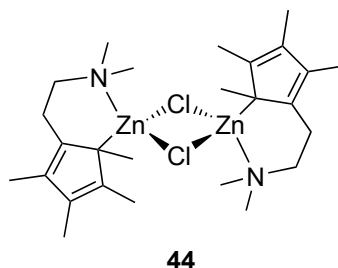
Analytische Daten von Verbindung **43**:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.32 (s, 6 H; CH_3), 2.12 (s, 6 H; CH_3), 2.09 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$, 2 H; CH_2), 1.85 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$, 2 H; NCH_2), 1.84 (s, 15 H; C_5Me_5), 1.48 ppm (s, 6 H; NMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 122.1 (C_{Ring}), 116.3 (C_5Me_5), 110.5 (C_{Ring}), 89.5 (C_{Ring}), 61.0 (NCH_2), 45.3 (NMe_2), 23.8 (CH_2), 12.4 (C_5Me_5), 12.2 (CH_3), 12.0 ppm (CH_3).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NZn}$): C, 69.49 (70.30); H, 9.46 (9.49); N, 3.16 (3.56).

Synthese von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]_2$ (**44**)



Ein Gemisch von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}_2]$ (**34**; 700 mg, 1.56 mmol) und ZnCl_2 (177 mg, 1.30 mmol) wurde bei RT in THF (10 mL) gelöst. Die resultierende Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum

entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (4 x 5 ml) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde Verbindung **44** als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 695 mg, 91 %. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Lösung von **44** in Dichlormethan bei -30 °C erhalten.

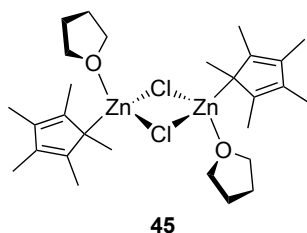
Analytische Daten von Verbindung **44**:

^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 2.61 (m, 8 H; CH_2CH_2), 2.40 (s, 12 H; NMe_2), 1.91 (s, 12 H; CH_3), 1.76 ppm (s, 12 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 126.4 (C_{Ring}), 121.1 (C_{Ring}), 99.3 (C_{Ring}), 63.5 (NCH_2), 46.7 (NMe_2), 23.7 (CH_2), 12.8 (CH_3), 11.9 ppm (CH_3).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Zn}_2$): C, 52.29 (53.26); H, 7.32 (7.56); N, 4.66 (4.78).

Bildung von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**)



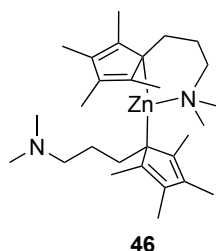
In einem NMR-Rohr wurde eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 100 mg, 0.30 mmol) und ZnCl_2 (41 mg, 0.30 mmol) bei RT mit $[\text{D}_8]\text{THF}$ (0.6 mL) versetzt. Die resultierende blassgelbe Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösung waren stark verbreiterte Signale eines Cp^* -Liganden vorhanden. Durch langsames Verdampfen dieser Lösung unter Argonatmosphäre bei RT wurden Einkristalle von Komplex **45** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

NMR-spektroskopische Daten der Reaktionslösung:

^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 1.82 ppm (s, br; C_5Me_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 113.1 (s, br; C_5Me_5), 11.4 ppm (s, br; C_5Me_5).

Synthese von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}_2]$ (**46**)



Eine Lösung von ZnCl_2 (278 mg, 2.0 mmol) in THF (15 mL) wurde bei RT zu einer Suspension von $\text{K}[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ (**40**; 1.00 g, 4.1 mmol) in THF (15 mL) gegeben. Die resultierende trübe Reaktionsmischung wurde 45 min bei RT gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit *n*-Hexan (30 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Extrakts wurde im Vakuum entfernt. Dabei wurden 713 mg eines hellgelben Öls erhalten, das aus Komplex **46** sowie variierenden Anteilen $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (**37**; 10–30 mol%) bestand. Durch mehrtägige Lagerung bei -30°C verfestigte sich das Produkt teilweise, sodass ein gelbliches bis farbloses Produkt von wachsartiger Konsistenz vorlag.

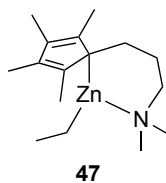
Analytische Daten von Verbindung **46**:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.29 (m, 4 H; CH_2), 2.13 (m, 4 H; NCH_2), 2.02 (s, 12 H; CH_3), 1.98 (s, 12 H; NMe_2), 1.98 (s, 12 H; CH_3), 1.36 ppm (m, 4 H; CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 118.1 (C_{Ring}), 117.0 (C_{Ring}), 104.1 (C_{Ring}), 61.3 (NCH_2), 45.8 (NMe_2), 29.2 (CH_2), 25.8 (CH_2), 12.0 (CH_3), 11.8 ppm (CH_3).

LIFDI-TOF-MS (Toluol): m/z 476 $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]^{\bullet+}$, 270 $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}]^+$.

Synthese von $[\text{ZnEt}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}]$ (**47**)



$\text{K}[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ (**40**; 308 mg, 1.25 mmol) wurde in THF (10 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wurde bei RT eine Lösung von ZnEt_2 in *n*-Hexan (1 M, 0.94 mL, 0.94 mmol) und anschließend eine Lösung von ZnCl_2 (86 mg, 0.63 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Die resultierende trübe Reaktionsmischung wurde 45 min bei RT gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (30 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Extrakts wurde im Vakuum entfernt, woraufhin Komplex **47** als farbloser Feststoff erhalten wurde. Geringe Mengen

an Verunreinigungen können durch Waschen mit sehr kleinen Mengen *n*-Hexan bei -90 °C entfernt werden. Ausbeute: 296 mg, 78 %. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **47** in *n*-Hexan bei -30 °C unter Argonatmosphäre erhalten.

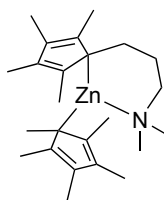
Analytische Daten von Verbindung **47**:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.41 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 2 H; CH_2), 2.23 (s, 6 H; CH_3), 2.18 (s, 6 H; CH_3), 2.05 (m, 2 H; NCH_2), 1.66 (s, 6 H; NMe_2), 1.41 (m, 2 H; CH_2), 1.28 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 3 H; CH_2CH_3), 0.09 ppm (q, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H; CH_2CH_3).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 117.3 (C_{Ring}), 107.2 (C_{Ring}), 104.4 (C_{Ring}), 62.0 (NCH_2), 45.5 (NMe_2), 28.3 (CH_2), 25.9 (CH_2), 13.9 (CH_2CH_3), 11.6 (CH_3), 11.3 (CH_3), -6.4 ppm (CH_2CH_3).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NZn}$): C, 63.46 (63.88); H, 9.71 (9.72); N, 4.66 (4.66).

LIFDI-TOF-MS (Toluol): m/z 270 [$\text{ZnCp}^{3\text{N}}]^+$.

Synthese von $[\text{ZnCp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}]$ (**48**)



48

$\text{K}[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ (**40**; 1.00 g, 4.1 mmol) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 684 mg, 2.0 mmol) wurden bei RT in THF (15 mL) suspendiert. Es wurde eine Lösung von ZnCl_2 (278 mg, 2.0 mmol) in THF (15 mL) zugegeben. Die resultierende trübe Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (50 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Extrakts wurde im Vakuum entfernt, wobei ein öliger Rückstand erhalten wurde. Dieser wurde bei -90 °C mit *n*-Hexan (10 mL + 2 x 3 mL) gewaschen und danach im Vakuum getrocknet. Es wurden 537 mg eines farblosen Feststoffs erhalten. NMR-Spektren einer Lösung dieses Produkts in C_6D_6 oder $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ zeigten, dass bei RT eine Mischung der Verbindungen **48**, $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}_2]$ (**46**) und **4** in einem Stoffmengenverhältnis von ungefähr 1:0.4:0.4 vorlag. Kristalle von **48**, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Lagerung einer Lösung des Produkts in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten.

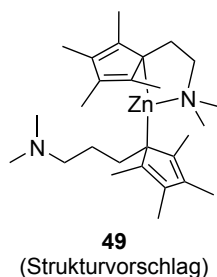
Analytische Daten der Produktmischung:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.06 (s; CH_3 , **48**), 2.05 (s; CH_3 , **48**), 2.02 (s; CH_3 , **46**), 1.99 (s; CH_3 , **46**), 1.98 (s; CH_3 , **46**), 1.87 (s; C_5Me_5 , **4**), 1.87 (s; CH_3 , **48**), 1.85 ppm (s; C_5Me_5 , **48**). Aufgrund von Signalüberlagerungen ist eine sichere Zuordnung der Resonanzen der Methylengruppen nicht möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 118.2 (C_{Ring} , **46**), 117.6 (C_{Ring} , **48**), 117.0 (C_{Ring} , **46**), 114.9 (C_5Me_5 , **48**), 114.4 (C_{Ring} , **48**), 111.7 (C_5Me_5 , **4**), 104.0 (C_{Ring} , **46**), 102.2 (C_{Ring} , **48**), 62.0 (NCH_2 , **48**), 61.3 (NCH_2 , **46**), 45.8 (NMe_2 , **48**), 45.8 (NMe_2 , **46**), 29.5 (CH_2 , **48**), 29.1 (CH_2 , **46**), 25.8 (CH_2 , **46**), 25.6 (CH_2 , **48**), 12.1 (C_5Me_5 , **48**), 12.0 (CH_3 , **46**), 11.8 (CH_3 , **46**), 11.7 (CH_3 , **48**), 11.5 (CH_3 , **48**), 11.1 ppm (C_5Me_5 , **4**).

LIFDI-TOF-MS (Toluol): m/z 476 $[\text{ZnCp}^{\text{3N}}_2]^{\bullet+}$, 405 $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{\text{3N}}]^{\bullet+}$, 270 $[\text{ZnCp}^{\text{3N}}]^+$.

Synthese von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]$ (**49**)



Eine Mischung von $\text{K}[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ (**40**; 812 mg, 3.3 mmol) und $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}_2]$ (**34**; 745 mg, 1.7 mmol) wurde bei RT in THF (10 mL) suspendiert und es wurde eine Lösung von ZnCl_2 (226 mg, 1.7 mmol) in THF (10 mL) zugegeben. Die resultierende trübe Reaktionsmischung wurde 45 min bei RT gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit *n*-Hexan (40 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Extrakts wurde im Vakuum entfernt, wobei Komplex **49** in Form eines Öls erhalten wurde. Nach mehrtägiger Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ verfestigte sich dieses Produkt, was zur Bildung eines hellbeigen Feststoffs führte. Ausbeute: 940 mg, 61 %.

Analytische Daten von Verbindung **49**:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.35 (s, 6 H; CH_3), 2.27 (m, 4 H; CH_2 , NCH_2), 2.13 (s, 12 H; NMe_2 , CH_3), 2.08 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$, 2 H; CH_2), 1.93 (s, 6 H; CH_3), 1.88 (s, 6 H; CH_3), 1.84 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$, 2 H; NCH_2), 1.48 (s, 6 H; NMe_2), 1.38 ppm (m, 2 H; CH_2).

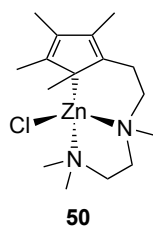
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 122.3 (C_{Ring}), 119.4 (C_{Ring}), 118.2 (C_{Ring}), 110.9 (C_{Ring}), 109.8 (C_{Ring}), 89.0 (C_{Ring}), 61.0 (NCH_2), 60.4 (NCH_2), 45.7 (NMe_2),

45.4 (NMe₂), 28.9 (CH₂), 26.0 (CH₂), 23.9 (CH₂), 12.3 (CH₃), 12.2 (2 CH₃), 12.1 ppm (CH₃).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für C₂₇H₄₆N₂Zn): C, 69.59 (69.88); H, 10.06 (9.99); N, 5.92 (6.04).

LIFDI-TOF-MS (Toluol): *m/z* 462 [ZnCp^{3N}Cp^{2N}]^{•+}, 270 [ZnCp^{3N}]⁺.

Synthese von [ZnCl{C₅Me₄(CH₂)₂NMe(CH₂)₂NMe₂}] (**50**)



Eine Lösung von ZnCl₂ (472 mg, 3.5 mmol) in THF (20 mL) wurde bei RT zu einer Suspension von K[C₅Me₄(CH₂)₂NMe(CH₂)₂NMe₂] (**41**; 1.20 g, 4.2 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Die resultierende trübe Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde zentrifugiert, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei Komplex **50** als hellbeiger Feststoff erhalten wurde. Ausbeute: 1.15 g, 95 %. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden erhalten, indem eine Lösung von **50** in Dichlormethan mit *n*-Hexan überschichtet und anschließend bei 5 °C gelagert wurde.

Analytische Daten von Verbindung **50**:

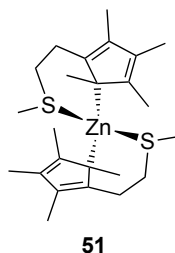
¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.77–2.16 (m, 8 H; CH₂), 2.62 (s, 3 H; NMe), 2.29 (s, 3 H; NMe), 2.01 (s, 3 H; CH₃), 1.93 (s, 3 H; CH₃), 1.91 (s, 3 H; NMe), 1.87 (s, 3 H; CH₃), 1.66 ppm (s, 3 H; CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.2 (C_{Ring}), 124.7 (C_{Ring}), 122.3 (C_{Ring}), 117.4 (C_{Ring}), 77.9 (C_{Ring}), 59.4 (NCH₂), 58.1 (NCH₂), 55.1 (NCH₂), 48.4 (NMe), 48.3 (NMe), 45.5 (NMe), 23.3 (CH₂), 13.8 (CH₃), 11.7 (CH₃), 11.6 (CH₃), 11.2 ppm (CH₃).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für C₁₆H₂₉N₂ClZn): C, 54.18 (54.86); H, 8.21 (8.34); N, 7.78 (8.00).

LIFDI-TOF-MS (THF): *m/z* 349 [ZnClCp^{tmeda}H]⁺.

Synthese von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}\}_2]$ (**51**)



$\text{Na}[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}]$ (**39**; 1.00 g, 4.6 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und bei RT mit einer Lösung von ZnCl_2 (312 mg, 2.3 mmol) in THF (30 mL) versetzt. Die trübe Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend zentrifugiert und filtriert. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (20 mL + 3 x 10 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Extrakts wurde im Vakuum entfernt, wobei Komplex **51** als farbloser Feststoff erhalten wurde. Geringe Mengen von Verunreinigungen können durch Waschen mit sehr kleinen Mengen *n*-Hexan bei -90°C entfernt werden. Ausbeute: 778 mg, 75 %. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Lagerung einer Lösung von **51** in *n*-Hexan bei 5°C erhalten.

Analytische Daten von Verbindung **51**:

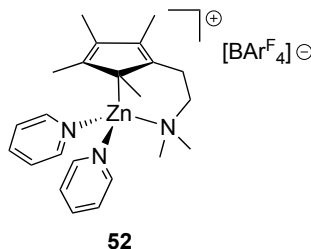
^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.38 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.5 Hz, 4 H; CH_2), 2.14 (s, 12 H; CH_3), 2.10 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 6.5 Hz, 4 H; SCH_2), 1.89 (s, 12 H; CH_3), 1.57 ppm (s, 6 H; SMe).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 124.1 (C_{Ring}), 112.8 (C_{Ring}), 107.4 (C_{Ring}), 35.6 (SCH_2), 23.7 (CH_2), 14.5 (SMe), 12.5 (CH_3), 12.2 ppm (CH_3).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{S}_2\text{Zn}$): C, 63.00 (63.20); H, 8.41 (8.40); S, 13.73 (14.06).

LIFDI-TOF-MS (Toluol): m/z 454 $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]^{\bullet+}$, 259 $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}]^+$.

Synthese von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**)



$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (750 mg, 0.74 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (4 mL) gelöst und diese Lösung wurde direkt danach mit Pyridin (179 μL , 2.22 mmol) versetzt. Die resultierende Lösung wurde tropfenweise und unter Rühren zu einer Lösung von

[Zn{C₅Me₄(CH₂)₂NMe₂}₂] (**34**; 400 mg, 0.89 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (2 mL) gegeben. Die leuchtend gelbe Lösung wurde 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (10 mL + 3 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde Komplex **52** als pulverförmiger gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 850 mg, 90 %.

Analytische Daten von Verbindung **52**:

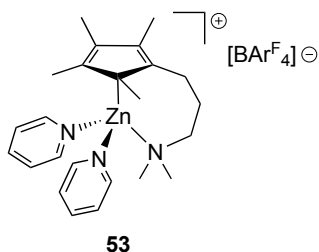
¹H-NMR (500.1 MHz, 1,2-F₂C₆H₄, C₆D₆-Kap.): δ = 8.09 (s, br, 8 H; *o*-H, BAr^F₄⁻), 7.96 (m, br, 4 H; ArH, Pyridin), 7.73 (m, br, 2 H; ArH, Pyridin), 7.45 (s, br, 4 H; *p*-H, BAr^F₄⁻), 7.34 (m, br, 4 H; ArH, Pyridin), 2.65 (app. s, 4 H; NCH₂, CH₂), 2.24 (s, 6 H; NMe₂), 1.78 (s, 6 H; CH₃), 1.48 ppm (s, 6 H; CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, 1,2-F₂C₆H₄, C₆D₆-Kap.): δ = 162.5 (q, ¹J(C, ¹¹B) = 50 Hz; *i*-C, BAr^F₄⁻), 148.3 (s; C_{Ar}, Pyridin), 141.2 (s; C_{Ar}, Pyridin), 135.1 (s; *o*-C, BAr^F₄⁻), 129.7 (q, br, ²J(C,F) = 32 Hz; *m*-C, BAr^F₄⁻), 127.5 (s; C_{Ring}), 126.1 (s; C_{Ar}, Pyridin), 124.9 (q, ¹J(C,F) = 272 Hz; CF₃, BAr^F₄⁻), 121.0 (s; C_{Ring}), 117.6 (m; *p*-C, BAr^F₄⁻), 99.2 (s; C_{Ring}), 64.4 (s; NCH₂), 46.1 (s; NMe₂), 22.5 (s; CH₂), 11.8 (s; CH₃), 10.3 ppm (s; CH₃).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für C₅₅H₄₄N₃BF₂₄Zn): C, 51.75 (51.64); H, 3.41 (3.47); N, 3.00 (3.29).

LIFDI-TOF-MS (1,2-F₂C₆H₄): *m/z* 414 [ZnCp^{2N}(py)₂]⁺, 335 [ZnCp^{2N}(py)]⁺.

Synthese von [Zn{C₅Me₄(CH₂)₃NMe₂}(C₅H₅N)₂]⁺[BAr^F₄]⁻ (**53**)



Zur Synthese von Verbindung **53** wurden zwei verschiedene Methoden verwendet.

Methode 1: [H(OEt₂)₂]⁺[BAr^F₄]⁻ (265 mg, 0.26 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (3 mL) gelöst und diese Lösung wurde direkt danach mit Pyridin (84 μL, 1.04 mmol) versetzt. Die resultierende Lösung wurde bei RT tropfenweise und unter Rühren zu einer Lösung von [Zn{C₅Me₄(CH₂)₃NMe₂}₂] (**46**; 250 mg; verunreinigt durch 10–30 mol% HC₅Me₄(CH₂)₃NMe₂ (**37**)) in 1,2-Difluorbenzol (1 mL) gegeben. Die leuchtend gelbe Reaktionslösung wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden im Vakuum die flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (4 x 5 mL) gewaschen

und im Vakuum getrocknet, wobei 261 mg eines gelben pulverförmigen Feststoffs erhalten wurden, welcher aus Komplex **53** sowie $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (**37**; ca. 30 mol%) bestand.

Methode 2: Zu einer Lösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 1.33 g, 0.95 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (5 mL) wurde bei RT Pyridin (307 μL , 3.80 mmol) gegeben. Diese Lösung wurde tropfenweise und unter Rühren zu einer Lösung von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}_2]$ (**46**; 910 mg; verunreinigt durch 10–30 mol% $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (**37**)) in 1,2-Difluorbenzol (5 mL) gegeben. Die resultierende leuchtend gelbe Lösung wurde 20 min bei RT gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden waren, wurde der ölige Rückstand mit *n*-Hexan (20 mL + 3 x 10 mL) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet, wobei 1.14 g eines gelben pulverförmigen Feststoffs erhalten wurden, welcher Verbindung **53**, $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (**37**; 20–30 mol%) sowie in einigen Fällen auch kleinere Mengen von nicht umgesetztem $[\text{ZnCp}^*(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1\text{--}3$) enthielt. Kristalle von **53** für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung in 1,2-Difluorbenzol bei -30°C unter Argonatmosphäre erhalten.

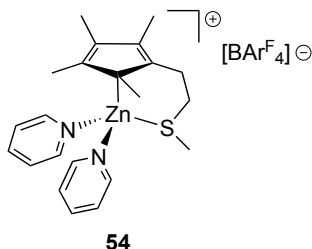
Analytische Daten von Verbindung **53**:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 8.07$ (s, br, 8 H; *o*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 8.05 (m, br, 4 H; ArH, Pyridin), 7.70 (m, br, 2 H; ArH, Pyridin), 7.44 (s, br, 4 H; *p*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 7.31 (m, br, 4 H; ArH, Pyridin), 2.71 (m, 2 H; NCH_2), 2.48 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.2$ Hz, 2 H; CH_2), 2.01 (s, 6 H; NMe_2), 1.92 (m, 2 H; CH_2), 1.66 (s, 6 H; CH_3), 1.46 ppm (s, 6 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 162.5$ (q, $^1J(\text{C},^{11}\text{B}) = 50$ Hz; *i*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 148.5 (s; C_{Ar} , Pyridin), 141.6 (s; C_{Ar} , Pyridin), 135.1 (s; *o*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 129.7 (q, br, $^2J(\text{C},\text{F}) = 32$ Hz; *m*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 127.1 (s; C_{Ring}), 126.5 (s; C_{Ar} , Pyridin), 124.9 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 272$ Hz; CF_3 , $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 117.6 (m; *p*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 102.5 (s; C_{Ring}), 64.9 (s; NCH_2), 47.4 (s; NMe_2), 26.8 (s; CH_2), 26.1 (s; CH_2), 12.2 (s; CH_3), 10.4 ppm (s; CH_3). Das dritte Signal der Ringkohlenstoffatome bei $\delta \approx 124$ ppm wird durch Lösungsmittelresonanzen überlagert.

LIFDI-TOF-MS (1,2- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$): m/z 349 $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})]^+$.

Synthese von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}\}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**)



$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (462 mg, 0.46 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (3 mL) gelöst und die Lösung wurde direkt danach mit Pyridin (111 μL , 1.38 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}\}_2]$ (**51**; 250 mg, 0.55 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (2 mL) gegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (10 mL + 4 x 5 mL) gewaschen. Dabei wurde Komplex **54** in Form eines gelben pulverförmigen Feststoffs erhalten. Ausbeute: 506 mg, 86 %.

Analytische Daten von Verbindung **54**:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$, C_6D_6 -Kap.): δ = 8.09 (s, br, 8 H; *o*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 8.00 (m, br, 4 H; ArH, Pyridin), 7.67 (m, br, 2 H; ArH, Pyridin), 7.45 (s, br, 4 H; *p*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 7.28 (m, br, 4 H; ArH, Pyridin), 2.80 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 2 H; SCH_2), 2.68 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 2 H; CH_2), 1.89 (s, 3 H; SMe), 1.69 (s, 6 H; CH_3), 1.68 ppm (s, 6 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$, C_6D_6 -Kap.): δ = 162.5 (q, $^1J(\text{C},^{11}\text{B}) = 50$ Hz; *i*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 148.2 (s; C_{Ar} , Pyridin), 140.6 (s; C_{Ar} , Pyridin), 135.0 (s; *o*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 129.7 (q, br, $^2J(\text{C,F}) = 32$ Hz; *m*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 125.9 (s; C_{Ar} , Pyridin), 125.2 (s; C_{Ring}), 124.8 (q, $^1J(\text{C,F}) = 272$ Hz; CF_3 , $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 117.6 (m; *p*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 116.0 (s; C_{Ring}), 105.8 (s; C_{Ring}), 37.7 (s; SCH_2), 22.8 (s; CH_2), 13.0 (s; SMe), 11.4 (s; CH_3), 10.6 ppm (s; CH_3).

Elementaranalyse [%] gef. (ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{BF}_{24}\text{SZn}$): C, 50.62 (50.58); H, 3.31 (3.22); N, 2.04 (2.18).

LIFDI-TOF-MS (1,2- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$): m/z 417 $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+$, 338 $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})]^+$.

3.6 Literatur

- [1] (a) C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 127–143; (b) P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 175–185; (c) P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663–674; (d) U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1495–1526; (e) H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1527–1564; (f) D. P. Krut'ko, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, 58, 1745–1771; (g) B. Royo, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1309–1318.
- [2] E. Otten, A. A. Batinas, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5298–5312.
- [3] P. Jutzi, M. O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1993**, 12, 2980–2985.
- [4] (a) P. Jutzi, J. Dahlhaus, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, 15, 747–752; (b) A. H. Cowley, C. S. King, A. Decken, *Organometallics* **1995**, 14, 20–23.
- [5] D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, *Organometallics* **2001**, 20, 4413–4417.
- [6] (a) A. Garcés, L. F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, M. Fajardo, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2859–2871; (b) M. Honrado, A. Otero, J. Fernández-Baeza, L. F. Sánchez-Barba, A. Lara-Sánchez, J. Tejeda, M. P. Carrión, J. Martínez-Ferrer, A. Garcés, A. M. Rodríguez, *Organometallics* **2013**, 32, 3437–3440.
- [7] J.-D. Lee, W.-S. Han, T.-J. Kim, S. H. Kim, S. O. Kang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1018–1020.
- [8] M. A. Chilleck, Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, **2010**.
- [9] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Synthesis* **1993**, 684–686.
- [10] (a) R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 1–5; (b) R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *Org. Synth.* **1987**, 65, 42, *Org. Synth.* **1993**, Coll. Vol. 8, 505.
- [11] D. P. Krut'ko, M. V. Borzov, V. S. Petrosyan, L. G. Kuz'mina, A. V. Churakov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 940–949.
- [12] J. A. M. van Beek, G. H. J. van Doremaele, G. J. M. Gruter, H. J. Arts, G. H. M. R. Eggels, WO 96/13529, **1996**.
- [13] G. J. M. Gruter, G. H. J. van Doremaele, J. A. M. van Beek, M. van Kessel, WO 97/42160, **1997**.
- [14] (a) P. Jutzi, J. Dahlhaus, M. O. Kristen, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, C1–C3; (b) T. Hatanpää, M. Vehkamäki, I. Mutikainen, J. Kansikas, M. Ritala, M. Leskelä, *Dalton Trans.* **2004**, 1181–1188.
- [15] I. Resa, E. Álvarez, E. Carmona, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1827–1831.
- [16] R. Fernández, A. Grirrane, I. Resa, A. Rodríguez, E. Carmona, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, J. M. López del Amo, H.-H. Limbach, A. Lledós, F. Maseras, D. del Río, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 924–935.

- [17] S. Mebs, M. A. Chilleck, S. Grabowsky, T. Braun, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11647–11661.
- [18] Y. Sarazin, J. A. Wright, D. A. Harding, E. Martin, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1494–1501.
- [19] (a) J. Lewiński, W. Śliwiński, M. Dranka, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4944–4947, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4826–4829; (b) S. Schulz, U. Flörke, *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, *40*, 888–891.
- [20] A. Guerrero, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 1525–1527.
- [21] (a) C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 31–37; (b) S. J. Pratten, M. K. Cooper, M. J. Aroney, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 147–153.
- [22] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 165–173.
- [23] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; (c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; (d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [24] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [25] (a) K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283–296; (b) D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227–244.
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 (Revision A.02), Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [27] H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2006**, S. 397–431.
- [28] D. W. Johnson, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 2926–2932.
- [29] R. Blom, J. Boersma, P. H. M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand. A* **1986**, *40*, 113–120.
- [30] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [31] (a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**; (b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**; (c) G. M. Sheldrick, SHELXL-2013, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **2013**.

4 Zinkkatalysierte Hydroaminierungsreaktionen

4.1 Theoretischer Hintergrund

4.1.1 Grundlagen der Hydroaminierungsreaktion

Eine bedeutende Reaktion, die durch Lewis-Säuren katalysiert werden kann, ist die Hydroaminierung. Als Hydroaminierung wird die Addition der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung von Aminderivaten an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindungen bezeichnet (Abb. 4.1).^[1] Somit bietet die Hydroaminierungsreaktion eine mögliche Syntheseroute zu höherwertigen stickstoffhaltigen Verbindungen, welche eine überaus wichtige Verbindungsklasse darstellen. Wie in Abb. 4.1 gezeigt ist, kann die Hydroaminierungsreaktion sowohl an Olefinen als auch an Alkinen mit Markownikow- oder mit Anti-Markownikow-Selektivität ablaufen.^[1] Das Markownikow-Produkt der Addition eines Amins an ein Olefin weist ein neues Stereozentrum auf. Bei der Addition an Alkine entstehen Enamine, die bei Anwesenheit eines weiteren stickstoffgebundenen Protons zu den entsprechenden Iminen tautomerisieren können. Hydroaminierungsreaktionen können sowohl intermolekular als auch intramolekular verlaufen.

Die Addition von Aminen an nichtaktivierte Doppel- und Dreifachbindungen ist kinetisch gehemmt, weshalb der Einsatz von Katalysatoren nötig ist.^[1] In der Literatur wurde über die Verwendung einer großen Vielfalt an Metallverbindungen berichtet, so z. B. von Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, früher und später Übergangsmetalle sowie der Lanthanoide und Actinoide.^[1] Diese Reagenzien werden entweder in stöchiometrischen oder katalytischen Mengen eingesetzt. Für die durch die verschiedenen Metallverbindungen katalysierten Hydroaminierungsreaktionen werden unterschiedliche Reaktionsmechanismen diskutiert. Allgemein kann zunächst danach unterschieden werden, welches der beiden Substrate durch den Katalysator aktiviert wird.^[1] Die erste Möglichkeit besteht in der Aktivierung der Doppel- oder Dreifachbindung des Olefins bzw. Alkins durch ein Lewis-acides Metallzentrum. Dadurch wird die Elektronendichte der Doppel- oder Dreifachbindung verringert, sodass der nukleophile Angriff des Stickstoffatoms

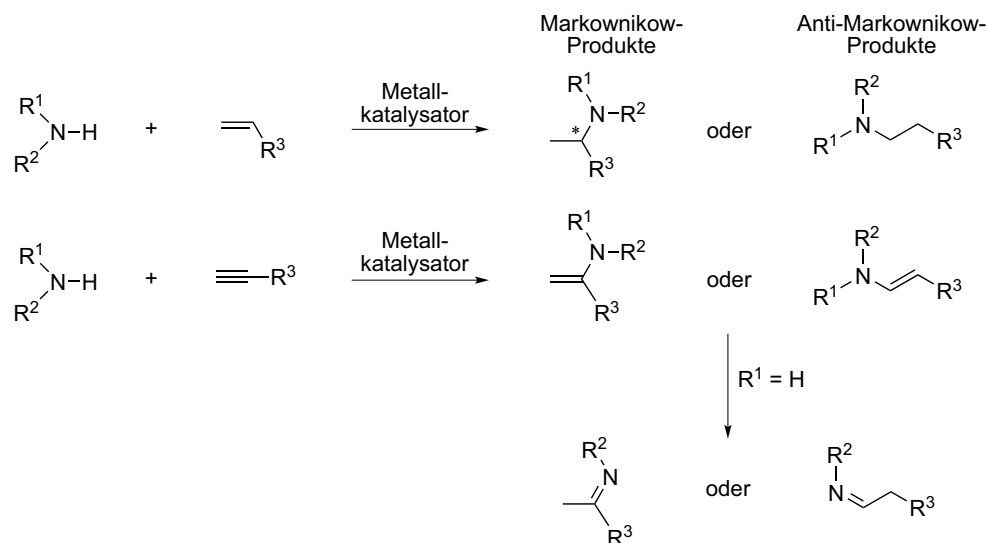
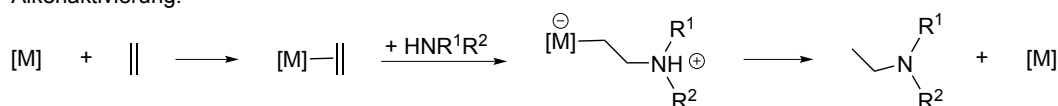


Abbildung 4.1: Allgemeines Reaktionsschema der Hydroaminierungsreaktion von Aminderivaten mit Olefinen (oben) und Alkinen (unten).^[1]

des Amins ermöglicht wird. Dies wird vor allem im Fall der Katalyse durch Komplexe später Übergangsmetalle wie Palladium und Platin vorgeschlagen. Die zweite Möglichkeit ist die Aktivierung der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung des Aminderivats. Sie erfolgt bei Einsatz von Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen durch Deprotonierung des Amins unter Bildung des entsprechenden Amids. Die Katalyse an Lanthanoidkomplexen verläuft auf ähnliche Weise unter Beteiligung von Metall-Amido-Spezies, während im Fall von Komplexen früher Übergangsmetalle wie Titan und Zirkonium Metall-Imido-Verbindungen als Intermediate vermutet werden. An späten Übergangsmetallen wie Rhodium und Iridium kann dagegen eine oxidative Addition der N-H-Bindung erfolgen, gefolgt von der Insertion des Olefins oder Alkins in die Metall-Wasserstoff- oder Metall-Stickstoff-Bindung. Die beiden Reaktionswege der durch Metallkomplexe katalysierten Hydroaminierungsreaktionen, d. h. einerseits die Aktivierung der Mehrfachbindung und andererseits die Aktivierung der N-H-Bindung des Amins, sind in Abb. 4.2 am Beispiel der Addition eines Aminderivats an ein Olefin (Ethen) vereinfacht dargestellt.^[1a] Die gezeigten Reaktionsschemata gelten prinzipiell sowohl für Hydroaminierungsreaktionen unter Einsatz stöchiometrischer Mengen einer Metallverbindung als auch für metallkatalysierte Reaktionen.

Alternativ wird in der Literatur auch eine Unterteilung der verschiedenen Hydroaminierungsmechanismen nach der Elementarreaktion der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung in drei verschiedene Untergruppen vorgenommen.^[2] Erstens kann ein nukleophiler Angriff des Amins an einer Mehrfachbindung, die über die π -Bindung an ein Metallatom koordiniert ist, erfolgen. Der zweite Mechanismus beruht auf der Insertion eines Olefins oder Alkins in die Metall-Stickstoff-Bindung eines Amids. Als

Alkenaktivierung:



Aminaktivierung:

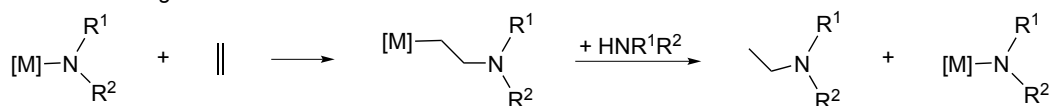


Abbildung 4.2: Vereinfachtes Schema der beiden Reaktionswege der Hydroaminierungsreaktion; oben: Aktivierung der Doppelbindung des Olefins, unten: Aktivierung der N-H-Bindung des Amins.^[1a] Letztere Reaktion kann durch Deprotonierung oder oxidative Addition des Amins erfolgen.

dritter Mechanismus wird eine [2+2]-Cycloaddition des Olefins oder Alkins mit einer Metall-Imido-Spezies diskutiert. Es existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Varianten dieser drei grundlegenden Reaktionstypen.

Obwohl bereits viele verschiedene metallbasierte Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen bekannt sind, ist die Entwicklung verbesserter Katalysatoren weiterhin Gegenstand der Forschung. Dies liegt darin begründet, dass die bisher entwickelten Systeme verschiedene Nachteile aufweisen. So erlauben die meisten Katalysatoren nur den Umsatz eines relativ eingeschränkten Spektrums an Substraten. Die Ursache hierfür kann einerseits eine zu geringe Reaktivität der Katalysatoren, andererseits auch eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sein. In den vergangenen Jahren wurden verstärkt Zinkkomplexe als Katalysatoren der Hydroaminierungsreaktion untersucht. Zinkverbindungen weisen neben einer relativ großen Lewis-Acidität sowie einer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen den Vorteil auf, dass sie preisgünstig und ungiftig sind. Im folgenden Abschnitt werden die Entwicklungen auf dem Gebiet der durch Zinkverbindungen katalysierten Hydroaminierungsreaktionen beschrieben.

4.1.2 Durch Zinkverbindungen katalysierte Hydroaminierungsreaktionen

Die ersten Versuche zur zinkkatalysierten Hydroaminierung wurden unter Verwendung von Zinktriflat als Katalysator durchgeführt.^[3] Die katalytische Aktivität von Zinktriflat erwies sich jedoch als eher gering, sodass hohe Reaktionstemperaturen von mindestens 100 °C nötig waren. Von Nachteil ist zudem die geringe Löslichkeit von Zinktriflat in organischen Lösungsmitteln. Erwähnenswert ist auch der Einsatz zinkbasierter heterogener Hydroaminierungskatalysatoren.^[4] So wurden in der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Alkinen mit Anilinderivaten zinkhaltige Silikate als

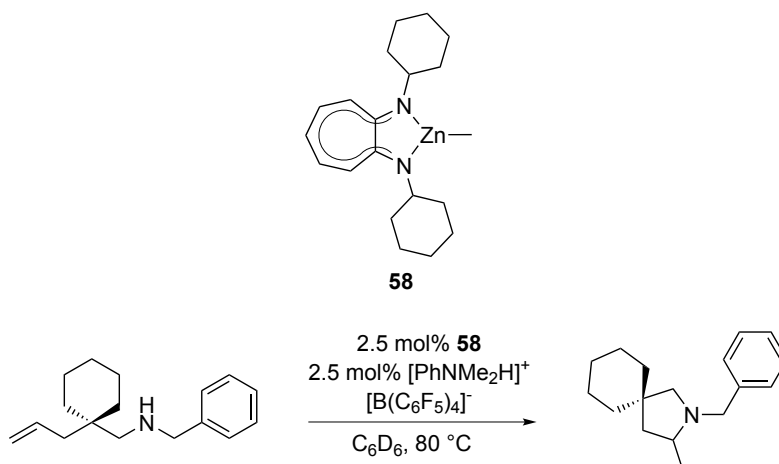


Abbildung 4.3: Intramolekulare Hydroaminierungsreaktion eines Aminoalkens mit [ZnMe{(Cy)₂ATI}] (**58**; (Cy)₂ATI = *N*-Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-troponiminato) als Präkatalysator in Kombination mit [PhNMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ als Cokatalysator.^[5c]

heterogene Katalysatoren verwendet, die jedoch nur eine mäßige katalytische Aktivität zeigten.

Große Fortschritte auf dem Gebiet der homogenen Hydroaminierungskatalyse mit Zinkverbindungen erzielten Roesky und Blechert *et al.* durch den Einsatz von Zink-Aminotroponiminato-Komplexen als Präkatalysatoren.^[5] Die untersuchten Präkatalysatoren waren Komplexe mit trigonaler Koordination des Zinkzentralatoms durch einen bidentaten Aminotroponiminatoliganden sowie durch einen Alkyliliganden. Die Wahl der Substituenten an den Stickstoffatomen des Aminotroponiminatoliganden hat einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität der aus den Präkatalysatoren generierten katalytisch aktiven Spezies. Ein Präkatalysator, der in Kombination mit einer Brønsted-Säure als Cokatalysator zu hohen Reaktionsraten in der intramolekularen Hydroaminierung verschiedener Aminoalkene führt, ist der in Abb. 4.3 gezeigte Komplex [ZnMe{(Cy)₂ATI}] (**58**; (Cy)₂ATI = *N*-Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)troponiminato), der Cyclohexyl-Substituenten an den Stickstoffatomen des Aminotroponiminato-Liganden aufweist.^[5b,5c] Generell ist bei Verwendung eines Aminotroponiminato-Zinkkomplexes als Präkatalysator der Zusatz einer (in Bezug auf die Menge des Präkatalysators) äquimolaren Menge eines Cokatalysators erforderlich; nur eine Kombination aus Zinkkomplex und Cokatalysator führt zu nennenswerter katalytischer Aktivität. Als Cokatalysator hat sich die Brønsted-Säure [PhNMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ bewährt. Der Mechanismus der durch die Aminotroponiminato-Zinkkomplexe katalysierten Hydroaminierungsreaktion konnte bislang nicht aufgeklärt werden. Es wurde jedoch vorgeschlagen, dass durch Protonierung des Methylrestes unter Bildung von Methan katalytisch aktive kationische Zinkverbindungen entstehen.^[5c,5d]

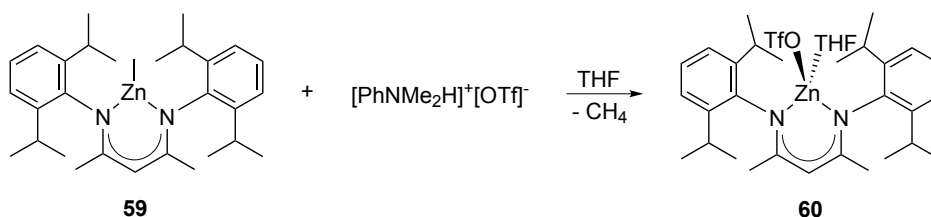


Abbildung 4.4: Reaktion des Präkatalysators $[\text{ZnMe}\{((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\text{CH}\}]$ (**59**) mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{OTf}]^-$ unter Bildung von $[\text{Zn}\{((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\text{CH}\}(\text{OTf})(\text{THF})]$ (**60**).^[6]

Auch Zink- β -Diketiminatokomplexe sind als Präkatalysatoren der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion geeignet.^[6] Unter Zusatz der Brønsted-Säure $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{OTf}]^-$ als Cokatalysator ermöglicht der in Abb. 4.4 gezeigte Komplex $[\text{ZnMe}\{((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\text{CH}\}]$ (**59**) die intramolekulare Hydroaminierungsreaktion verschiedener Aminoalkine. Durch Protonierung von Komplex **59** mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{OTf}]^-$ in Tetrahydrofuran in Abwesenheit eines Substrats konnte der Komplex $[\text{Zn}\{((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\text{CH}\}(\text{OTf})(\text{THF})]$ (**60**) isoliert werden.^[6] Komplex **60** weist in Hydroaminierungsreaktionen die gleiche katalytische Aktivität auf wie eine Mischung von **59** und $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{OTf}]^-$. Dies deutet darauf hin, dass die Protonierung von Verbindung **59** zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies führt. Auch Zinkkomplexe mit Phenalenyl-basierten N,N-Donorliganden, welche den vorgestellten Aminotroponiminato- und β -Diketiminatokomplexen strukturell ähnlich sind, katalysieren die intramolekulare Hydroaminierungsreaktion von Aminoalkenen in Anwesenheit des Cokatalysators $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (siehe Abschnitt 4.1.3).^[7]

Das kommerziell erhältliche Diethylzink kann ebenfalls als Präkatalysator der Hydroaminierung fungieren und führt in Kombination mit einer geeigneten Brønsted-Säure zu einer hohen katalytischen Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen und Aminoalkinen.^[8,9] Diethylzink unterscheidet sich insofern von den bisher vorgestellten Aminotroponiminato- und β -Diketiminato-Komplexen, als dass keine chelatisierenden Stickstoff-Donorliganden am Zinkatom vorhanden sind. Wie NMR-spektroskopische Beobachtungen nahelegen, werden im Verlauf der Katalysereaktion beide Ethylliganden von ZnEt_2 durch Protonierung eliminiert, wobei möglicherweise kationische Zinkverbindungen als katalytisch aktive Spezies gebildet werden. Dennoch führt bereits die Zugabe nur eines Äquivalents (bezogen auf die Menge an ZnEt_2) der Brønsted-Säure zu optimaler katalytischer Aktivität. Entscheidend ist die Wahl der als Cokatalysator fungierenden Säure. So zeigte sich, dass eine Kombination von ZnEt_2 mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ eine hohe Aktivität in Testreaktionen aufwies, während bei Einsatz von $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{BF}_4]^-$ als Cokatalysator keine katalytische Aktivität ermittelt

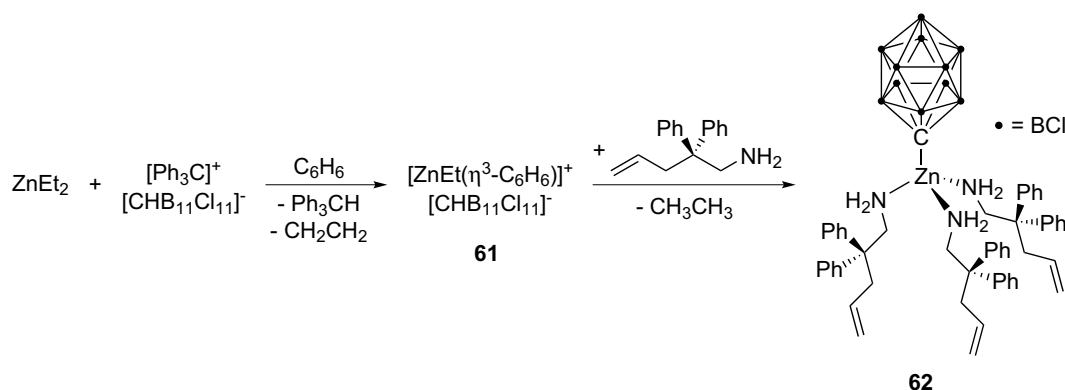


Abbildung 4.5: Bildung von $[\text{ZnEt}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)]^+[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ (**61**) und anschließende Reaktion mit dem Aminoalken $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ zu $[\text{Zn}\{\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11}\}\{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\}_3]$ (**62**).^[10]

wurde.^[8] Somit wird deutlich, dass Cokatalysatoren mit schwach koordinierenden Anionen die Katalysereaktion begünstigen.

Wehmschulte *et al.* berichteten über die Verwendung des Zink-Benzolkomplexes $[\text{ZnEt}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)]^+[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ (**61**) als Katalysator der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion von Aminoalkenen (Abb. 4.5).^[10] Komplex **61** ist durch Umsetzung von ZnEt_2 mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ in Benzol zugänglich. Im Fall von Verbindung **61** kann jedoch eine Reaktion mit dem Carborat-Anion stattfinden, die zu einer Inhibierung der Katalysereaktion führt. So reagiert der Komplex **61** mit dem Aminoalken 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$) nicht unter Bildung des Hydroaminierungsprodukts. Stattdessen entsteht der Komplex $[\text{Zn}\{\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11}\}\{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\}_3]$ (**62**), der eine Koordination des Zinkatoms durch die Aminogruppen von drei Substratmolekülen sowie durch einen dianionischen Carboratliganden aufweist.^[10]

Durch Roesky *et al.* wurden die in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) als Präkatalysatoren der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Alkinen mit Aminderivaten eingesetzt.^[9,11] Wiederum ist die Zugabe von $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Cokatalysator erforderlich, um eine katalytische Aktivität zu erzielen. In Abb. 4.6 ist beispielhaft die Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin zu dem Imin *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) gezeigt, die bei Verwendung von **4** oder **5** als Präkatalysator bereits bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden quantitativ verläuft. Die Verbindung **4** führte in mehreren Testreaktionen zu einer etwas höheren katalytischen Aktivität als das Dizinkocen **5**. Im Vergleich mit Zinktriflat als Präkatalysator erscheinen die Zinkocene **4** und **5** in ihren katalytischen Aktivitäten deutlich überlegen. Auch im Fall von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) konnte die katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierungsreaktion

¹ Der Komplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) katalysiert in Kombination mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Cokatalysator auch die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen und Aminoalkinen.^[11]

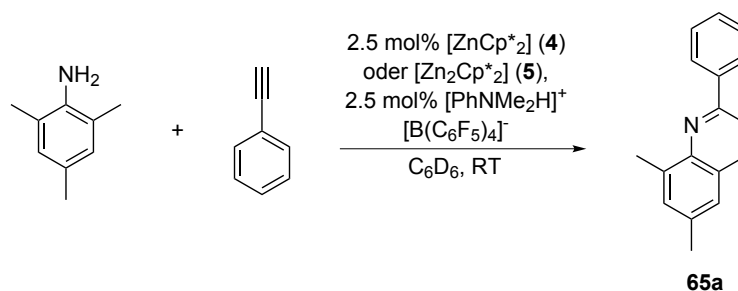


Abbildung 4.6: Intermolekulare Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Einsatz von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (4) oder $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (5) als Präkatalysator.^[9,11]

nicht identifiziert werden. Die während der Katalysereaktion beobachtete Entstehung von HCp^* lässt wiederum auf eine Beteiligung kationischer Zinkverbindungen schließen.^[9,11]

4.1.3 Mechanismus der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits angedeutet wurde, konnte der Mechanismus zinkkatalysierter Hydroaminierungsreaktionen bisher nicht vollständig aufgeklärt werden. Dennoch wurden verschiedene Hinweise auf den Mechanismus erhalten, die im Folgenden diskutiert werden. Dabei wird eine Unterteilung in drei Aspekte vorgenommen. Erstens werden Hinweise auf die Identität der katalytisch aktiven Zinkspezies betrachtet. Zweitens wird die Fragestellung diskutiert, welches der beiden Substrate (bzw. im Fall der intramolekularen Hydroaminierung, welche der funktionellen Gruppen) durch die katalytisch aktive Spezies aktiviert wird. Wie in Abschnitt 4.1.1 erläutert wurde, kommt einerseits eine Aktivierung der Mehrfachbindung oder andererseits eine Aktivierung der Aminogruppe in Frage. Drittens wird über die Identifizierung möglicher Intermediate des Katalysezyklus berichtet.

In verschiedenen Studien wurde, wie auch schon im vorangegangenen Abschnitt 4.1.2 erwähnt, die Beteiligung kationischer Zinkverbindungen als katalytisch aktive Spezies der zinkkatalysierten Hydroaminierung vermutet.^[5–9,11] Alle in diesen Untersuchungen verwendeten neutralen Zinkkomplexe erfordern die Zugabe einer Brønsted-Säure als Cokatalysator. Im Fall der Zinkkomplexe mit bidentaten Stickstoffdonorliganden (Aminotroponiminato-, β -Diketiminato- und Phenalenyl-basierte Liganden) wurde von einer Protonierung des Alkyl liganden unter Bildung kationischer Verbindungen ausgegangen.^[5–7] Bei den durch Mandal *et al.* untersuchten Komplexen Phenalenyl-basierter N,N-Donorliganden wurde diese Annahme sowohl durch NMR-spektroskopische Untersuchungen als auch durch DFT-Rechnungen gestützt.^[7] In Abb. 4.7 ist eine kationische Zinkverbindung mit Phenalenyl-basiertem Liganden dargestellt, die als

katalytisch aktive Spezies der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion vorgeschlagen wurde.^[7a] Auch für Präkatalysatoren, welche ausschließlich Zink-Kohlenstoff-Bindungen aufweisen (ZnEt_2 , $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**)), wurde die Beteiligung kationischer Zinkspezies an der Katalysereaktion angenommen.^[8,9,11] Diese Vermutung wird durch die beobachtete Bildung von Ethan bzw. HCp^* während der Katalysereaktion gestützt. Die Identität der kationischen Zinkverbindungen konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

Auch die Frage, ob die Hydroaminierungskatalyse durch Zinkverbindungen auf einer Aktivierung der Aminogruppe oder der Mehrfachbindung beruht, konnte noch nicht abschließend geklärt werden. DFT-Rechnungen von Mandal *et al.* an einer kationischen Zinkverbindung mit Phenalenyl-basiertem Liganden als katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierung eines Aminoalkens zeigten eine Präferenz für einen Reaktionsweg über die Aktivierung der Doppelbindung.^[7] Für die Aktivierung der N-H-Bindung des Amins unter Bildung eines Amids ergab sich dagegen eine höhere Aktivierungsbarriere. Daher wurde der in Abb. 4.7 dargestellte Reaktionsmechanismus formuliert.^[7a] Die Koordination der Doppelbindung an das Zinkzentrum ermöglicht den nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms der Aminogruppe unter Bildung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung. Danach folgen der geschwindigkeitsbestimmende intramolekulare Protonentransfer von der Aminogruppe zum zinkgebundenen Kohlenstoffatom sowie die durch ein weiteres Substratmolekül induzierte Abspaltung des Hydroaminierungsprodukts unter Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies. In diesem Reaktionsmechanismus treten die Koordination der Doppelbindung und die Koordination der Aminogruppe an das Zinkatom als Konkurrenzreaktionen auf, wobei nur die Koordination der Doppelbindung zur Hydroaminierungsreaktion führt. Es sei jedoch erwähnt, dass auch ein über eine Zink-Amido-Spezies verlaufender Mechanismus der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion in der Literatur vorgeschlagen wurde.^[12]

Ein mögliches Intermediat der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion konnte kürzlich durch Thiel *et al.* isoliert werden. Die Umsetzung des β -Diketiminatokomplexes $[\text{Zn}(\text{NMe}_2)\{((2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\text{CH}\}]$ (**63**) mit 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$) führt zur Bildung des Zinkalkylkomplexes $[\text{Zn}\{\text{CH}_2\text{-cyclo-(CH-NHCH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2)\}\{((2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C})_2\text{CH}\}]$ (**64**) (Abb. 4.8).^[12] In Verbindung **64** ist die N-C-Bindungsknüpfung unter Entstehung des Pyrrolidinrings bereits erfolgt, doch es wurde keine Protonierung der Zink-Kohlenstoff-Bindung unter Freisetzung des Hydroaminierungsprodukts beobachtet. Zu beachten ist, dass in der beschriebenen Reaktion keine Brønsted-Säure als Cokatalysator zugesetzt wurde.

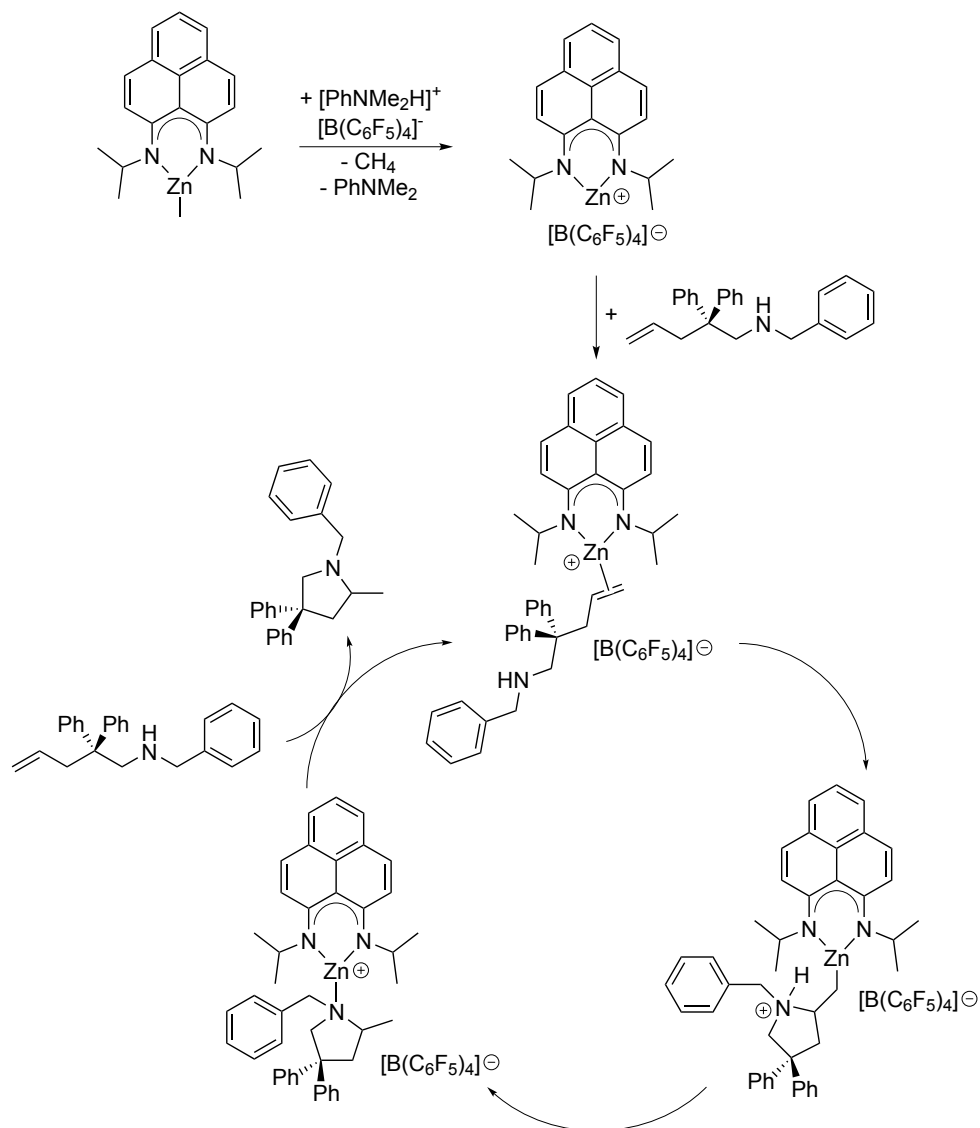


Abbildung 4.7: Vorschlag für den Mechanismus der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion eines Aminoalkens katalysiert durch einen Zinkkomplex mit einem Phenalenyl-basierten N,N-Donorliganden.^[7a]

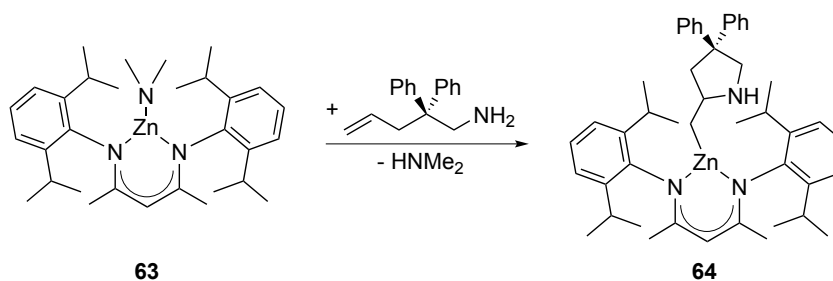


Abbildung 4.8: Reaktion von $[\text{Zn}(\text{NMe}_2)\{((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{CH})\}]$ (**63**) mit $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ unter Bildung von $[\text{Zn}\{\text{CH}_2\text{-cyclo-(CHNHCH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{)}\}\{((2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{CH})\}]$ (**64**).^[12]

4.2 Zielsetzung

Kationische Zinkverbindungen werden in Katalysereaktionen häufig erst *in situ* erzeugt, wie es für zinkkatalysierte Hydroaminierungsreaktionen in Abschnitt 4.1.2 erläutert wurde. Dadurch ist es jedoch erschwert, Kenntnisse über den Mechanismus dieser Reaktionen zu erlangen. Ein besonderer Vorteil der in den vorangegangenen Kapiteln 2 und 3 vorgestellten kationischen Cp-Zinkkomplexe besteht darin, dass es sich bei diesen um strukturell definierte kationische Verbindungen handelt. Die Aktivität der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten kationischen und neutralen Zinkkomplexe als Lewis-acide Katalysatoren soll am Beispiel der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen- mit Anilinderivaten untersucht werden. Die Verwendung kationischer Zinkverbindungen soll es ermöglichen, Hydroaminierungsreaktionen ohne Zugabe eines Cokatalysators zur Kationenerzeugung durchzuführen. Von besonderem Interesse ist es, Hinweise zum Mechanismus der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion zu erlangen. In diesem Zusammenhang sind u. a. Fragestellungen zur katalytisch aktiven Spezies und zum aktivierten Substrat (d. h. Aktivierung des Anilin- oder des Phenylacetylderivats) zu beantworten. Im Rahmen der Katalysestudien sollen daher Untersuchungen durchgeführt werden, die Einblicke in den Mechanismus der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion gewähren könnten.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Präkatalysator der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion

Der kationische Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wurde als potentieller Katalysator der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen- mit Anilinderivaten untersucht. Als Modellreaktion wurde die Umsetzung von 2,4,6-Trimethylanilin mit Phenylacetylen gewählt. Diese Reaktion wurde in der Literatur bereits mehrfach als Testreaktion für Hydroaminierungskatalysatoren beschrieben, u. a. von Roesky *et al.*, die über die Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Verwendung der Präkatalysatoren $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**), $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) und ZnEt_2 in Anwesenheit einer Brønsted-Säure als Cokatalysator berichteten (vgl. Abschnitt 4.1.2, S. 142).^[9,11]

Die Testreaktionen zur Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Verwendung von Komplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Katalysator wurden im NMR-Maßstab durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde 1,2-Difluorbenzol verwendet und die Umsetzungen fanden bei Raumtemperatur statt. 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen wurden in 1,2-Difluorbenzol gelöst und diese Lösung wurde zum Feststoff **11** gegeben. Es wurde kein Cokatalysator zugegeben. Unter Verwendung von 2.5 mol% (10 mg) des Komplexes **11** wurden jeweils 40 Äquivalente (0.29 mmol) der Substrate 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen innerhalb von zwei Tagen nahezu quantitativ zu dem Imin *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) umgesetzt (Abb. 4.9). Die Identifizierung des Produkts **65a** erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie mittels eines GC/EI-Massenspektrums der Reaktionslösung. Den NMR-Spektren zufolge fand eine selektive Umsetzung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin zu dem Imin **65a** statt, da keine Signale möglicher Nebenprodukte detektiert wurden.² Die Verbindung **65a** ist das Produkt der selektiven Markownikow-Addition von 2,4,6-Trimethylanilin an Phenylacetylen, gefolgt von einer Tautomerisierung des entstehenden Enamins zum Imin **65a**. Die gleiche Selektivität wurde bereits von Roesky *et al.* für die zinkkatalysierte Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin beobachtet.^[9,11] Eine Blindprobe zeigte, dass unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur und 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel) in

² Es findet eine Nebenreaktion statt, die zur Bildung sehr kleiner Mengen des Nebenprodukts $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**) führt (siehe Abschnitt 4.3.3). Aufgrund des sehr geringen Ausmaßes dieser Nebenreaktion ist Verbindung **70** nicht mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen der Reaktionslösung detektierbar, sodass die Nebenreaktion im Folgenden bei der Berechnung des Umsatzes vernachlässigt wird.

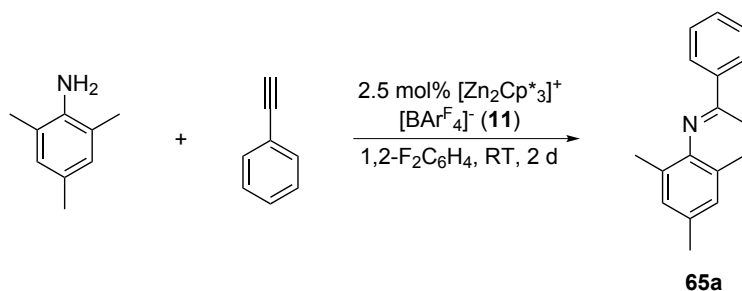


Abbildung 4.9: Intermolekulare Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Einsatz von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Präkatalysator.

Abwesenheit des Präkatalysators **11** keine Reaktion zwischen 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen eintritt.

Der zeitliche Verlauf der durch $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) katalysierten Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgt. In Abb. 4.10 sind Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung von jeweils 40 Äquivalenten (0.29 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen mit 2.5 mol% (10 mg) des Komplexes **11** in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur nach einer Reaktionszeit von 7 h und 24 h gezeigt. Mit fortschreitender Reaktion verringern sich die Intensitäten der Signale der beiden Edukte, während die Intensitäten der charakteristischen Resonanzen des Produkts *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) zunehmen. Des Weiteren erfolgt im Verlauf der Reaktion eine Farbveränderung der anfangs hellgelben Reaktionslösung nach leuchtend gelb. Nach etwa zwei Tagen ist ein vollständiger Umsatz des Phenylacetylen erreicht. 2,4,6-Trimethylanilin ist dagegen nicht vollständig verbraucht; stattdessen sind geringe Mengen von restlichem 2,4,6-Trimethylanilin vorhanden. Die Integration der Signale in den ^1H -NMR-Spektren zeigt, dass das Stoffmengenverhältnis von nicht verbrauchtem 2,4,6-Trimethylanilin zum Produkt **65a** kleiner als 1:10 ist. Der unvollständige Verbrauch von 2,4,6-Trimethylanilin könnte auf das Vorliegen einer Nebenreaktion hindeuten (vgl. Abschnitt 4.3.3).³ Eine detaillierte Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Katalyse durch Komplex **11** wird im Folgenden vorgenommen. Eine Einordnung der katalytischen Aktivität des Präkatalysators **11** im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen erfolgt in Abschnitt 4.3.5.

Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Hydroaminierungsuntersuchungen wird deutlich, dass es sich bei dem Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) nicht um die katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierungsreaktion

³ Das zur Hydroaminierung eingesetzte Phenylacetylen war durch 1,4-Dioxan verunreinigt, welches nicht durch Destillation abgetrennt werden konnte. Durch ^1H -NMR-Spektroskopie wurde ermittelt, dass der Stoffmengenanteil von 1,4-Dioxan im eingesetzten Phenylacetylen geringer als 2 mol% war, sodass diese Verunreinigung nicht als Hauptursache für einen unvollständigen Verbrauch von 2,4,6-Trimethylanilin zu betrachten ist.

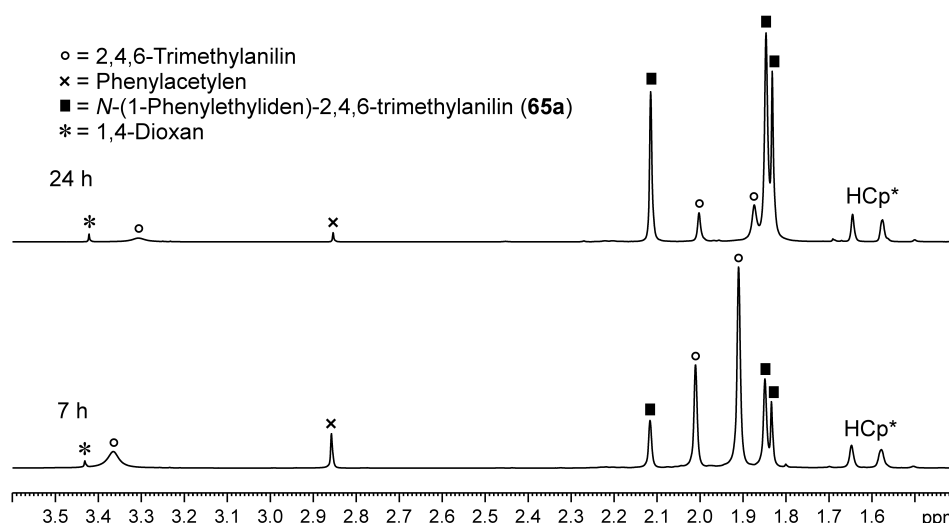


Abbildung 4.10: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren (unten: 300 MHz, oben: 400 MHz) der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin nach einer Reaktionszeit von 7 h (unten) bzw. 24 h (oben). Reaktionsbedingungen: 2.5 mol% (10 mg) [Zn₂Cp*₃]⁺[BAR^F₄]⁻ (**11**), 40 eq (0.29 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin, 40 eq (0.29 mmol) Phenylacetylen, 0.5 mL 1,2-Difluorbenzol, Raumtemperatur. Die Signale von 2,4,6-Trimethylanilin (○), Phenylacetylen (x), des Hydroaminierungsprodukts *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**; ■) und einer Verunreinigung des Phenylacetylens (1,4-Dioxan; *) sind markiert.

handelt. Ein ausgehend von Verbindung **11** gebildeter kationischer Komplex, der die {ZnCp*}⁺-Einheit enthält, ist ebenfalls als katalytisch aktive Spezies auszuschließen. In den NMR-Spektren sind die charakteristischen Resonanzen des Komplexes **11** nicht vorhanden. Auch in NMR-Messungen, die wenige Minuten nach Beginn der Hydroaminierungsreaktion durchgeführt wurden, konnten keine Signale des Tripeldeckerkomplexes **11** oder für einen zinkgebundenen Cp*-Liganden detektiert werden. Stattdessen sind in den NMR-Spektren die Signale von HCp* zu erkennen. Vermutlich erfolgt bei Zugabe der beiden Substrate zu Komplex **11** eine Abspaltung der Cp*-Liganden in Form von HCp* unter Bildung der katalytisch aktiven Spezies. Untersuchungen zur Identität der katalytisch aktiven Spezies werden in Abschnitt 4.3.3 diskutiert. Da weder der Komplex **11** noch das {ZnCp*}⁺-Kation die katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierungsreaktion sind, wird **11** im Folgenden als Präkatalysator bezeichnet.

Optimierung der Katalysebedingungen

Um die optimale Menge des Präkatalysators [Zn₂Cp*₃]⁺[BAR^F₄]⁻ (**11**) für die Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin zu ermitteln, wurde die Reaktion von 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen mit einem Anteil des Präkatalysators **11** von 5 mol%,

2.5 mol% sowie 1 mol% durchgeführt. Eine Präkatalysatormenge von 5 mol% führte verglichen mit einem Anteil von 2.5 mol% nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Verringerung des Anteils von Komplex **11** auf 1 mol% bewirkte dagegen, dass innerhalb von zwei Tagen kein vollständiger Umsatz beider Substrate erfolgte. Daher wurde für darauffolgende Untersuchungen ein Katalysatoranteil von 2.5 mol% gewählt.

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin bei einem Präkatalysatoranteil von 2.5 mol% $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) ließ sich erzielen, indem der Komplex **11** zunächst mit 2,4,6-Trimethylanilin versetzt wurde und erst nach einer Stunde bei Raumtemperatur Phenylacetylen ergänzt wurde. Dadurch wurde bereits nach etwa einem Tag ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht. Möglicherweise wird durch diese zeitversetzte Zugabe der Reagenzien die in Abschnitt 4.3.3 beschriebene Nebenreaktion des Tripeldeckerkomplexes **11** mit Phenylacetylen unterdrückt. Des Weiteren ließ sich die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch steigern, indem die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 80 °C erhöht wurde. Dadurch wurde bereits nach einer Reaktionszeit von einer Stunde ein Umsatz von 85 % erreicht, während bei Raumtemperatur ein solcher Umsatz eine Reaktionszeit von etwa einem Tag erfordert (siehe Tab. 4.1, Abschnitt 4.3.2).

Die Hydroaminierungsreaktion von 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen mit 2.5 mol% des Präkatalysators $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wurde außerdem in einem größeren Maßstab durchgeführt, wobei eine Stoffmenge von je 2.86 mmol beider Substrate eingesetzt wurde. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur lieferte die Aufarbeitung der Reaktionsmischung das Produkt *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) in einer Ausbeute von 91 %. Die Reinigung erfolgte säulenchromatografisch unter nicht-inerten Bedingungen ohne weitere Aufarbeitungsschritte.

Zeitlicher Verlauf der Hydroaminierungsreaktion

Um Aufschlüsse über die Kinetik der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion unter Einsatz von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Präkatalysator zu erlangen, wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie der zeitliche Verlauf der Reaktion von 2,4,6-Trimethylanilin mit Phenylacetylen untersucht. Im NMR-Maßstab wurden 2.5 mol% (20 mg) des Komplexes **11** und jeweils 40 Äquivalente (0.57 mmol) der beiden Substrate 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen bei Raumtemperatur in 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel umgesetzt. Da eine zeitversetzte Zugabe der beiden Reagenzien zum Präkatalysator **11** eine leichte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, wurde zunächst eine Lösung des Komplexes **11** mit 2,4,6-Trimethylanilin versetzt und nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde Phenylacetylen zugegeben. Ab diesem Zeitpunkt wurden in

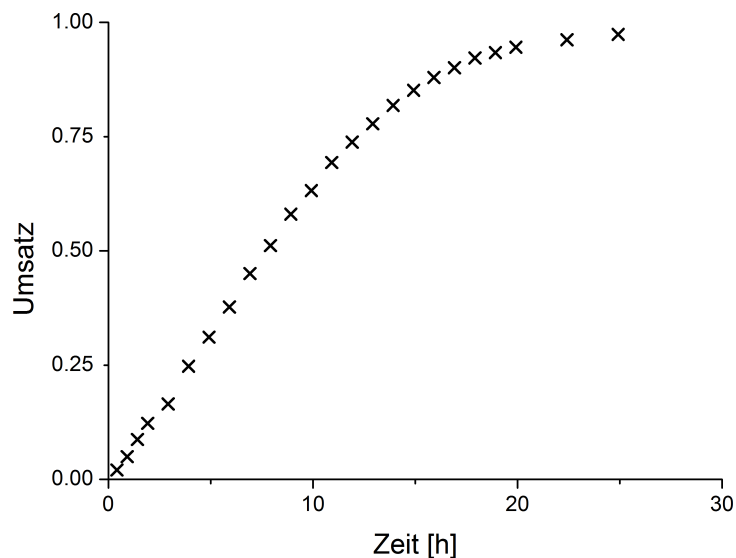


Abbildung 4.11: Umsatz-Zeit-Diagramm der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin und $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Präkatalysator. Reaktionsbedingungen: 2.5 mol% (20 mg) $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**), 40 eq (0.57 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin, 40 eq (0.57 mmol) Phenylacetylen, 0.5 mL 1,2-Difluorbenzol, Raumtemperatur. Die Bestimmung der Umsätze erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durch Integration eines Signals von *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) gegen das Signal der *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions.

regelmäßigen Abständen von 30 Minuten ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung gemessen. Der Umsatz der Reaktion wurde mittels Integration geeigneter Signale der beiden Edukte und des Produkts *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) bestimmt.⁴ Als interner Standard für die Integration der Signale wurde das Signal der *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions herangezogen, da dessen Integral im zeitlichen Verlauf der Reaktion konstant bleibt. Der durch Integration eines Signals des Produkts **65a** berechnete Umsatz der Reaktion in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist in Abb. 4.11 dargestellt.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 20 Stunden wurde nahezu quantitativer Umsatz (> 95 %) erreicht. Bis zu einem Umsatz von ca. 80 % ist der Umsatz näherungsweise proportional zur Reaktionszeit. Erst bei höheren Umsätzen sind Abweichungen von diesem linearen Verhalten erkennbar. Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Umsatz von ca. 80 % unabhängig von den Konzentrationen der beiden Substrate ist und somit eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Substratkonzentrationen vorliegt. Eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Substratkonzentrationen wurde auch von Roesky *et al.* für die Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin

⁴ Zur Berechnung des in Abb. 4.11 dargestellten zeitabhängigen Umsatzes der Hydroaminierungsreaktion wurden die Integrale eines NMR-Signals (bei $\delta_{\text{H}} = 7.92$ ppm) des Produkts *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) verwendet. Werden stattdessen zur Ermittlung des Umsatzes Signale des 2,4,6-Trimethylanilins oder Phenylacetylens herangezogen, wird ein sehr ähnliches Ergebnis erhalten.

unter Einsatz der Präkatalysatoren $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**), $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) oder ZnEt_2 bis zu einem Umsatz von ca. 80 % gefunden.^[9,11] Die Beobachtung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von den Konzentrationen der Substrate ist, deutet darauf hin, dass die Koordination der Substrate an das Zinkatom nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist.

Langzeitstabilität der katalytisch aktiven Spezies

Um die Stabilität der katalytisch aktiven Spezies zu untersuchen, die ausgehend vom Präkatalysator $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) während der Hydroaminierungsreaktion generiert wird, wurde ein Langzeitversuch durchgeführt. Zunächst wurden jeweils 2.86 mmol der Substrate 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen mit 2.5 mol% des Komplexes **11** in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion wurde mittels GC/EI-Massenspektrometrie verfolgt. Nach quantitativem Umsatz wurden erneut je 2.86 mmol der beiden Substrate zugesetzt. Nach demselben Verfahren wurden insgesamt sechsmal je 2.86 mmol (jeweils insgesamt 17.2 mmol) beider Substrate zugegeben. Nach jeder der einzelnen Zugaben war nach etwa einem bis zwei Tagen ein nahezu quantitativer Umsatz der Substrate erreicht. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt zwölf Tagen erfolgte die säulenchromatografische Aufarbeitung der Reaktionsmischung. Das Produkt *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) wurde mit einer Ausbeute von 87 % isoliert. Dies entspricht einer *Turnover Number* (TON) von 208 und verdeutlicht die hohe Langzeitstabilität der ausgehend von Komplex **11** gebildeten katalytisch aktiven Spezies.

4.3.2 Substratspektrum von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**)

Der Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) fungiert als Präkatalysator der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin. Daher stellt sich die Frage, ob die Hydroaminierung weiterer Anilin- und Phenylacetylen-derivate durch Komplex **11** katalysiert werden kann und inwiefern sich unterschiedliche Substituenten an den Arylresten der Anilin- und Phenylacetylderivate auf die Geschwindigkeit der Hydroaminierung auswirken.

Als Substrate für die Hydroaminierungsreaktion mit dem Präkatalysator $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wurden sämtliche Kombinationen der Anilinderivate 2,4,6-Trimethylanilin, Anilin, *p*-Methoxyanilin, *p*-Chloranilin sowie *p*-Fluoranilin mit den Phenylacetylderivaten Phenylacetylen, *p*-Methoxyphenylacetylen, *p*-Chlorphenylacetylen sowie *p*-Fluorphenylacetylen untersucht. Die Reaktionen wurden im NMR-Maßstab mit 2.5 mol% (10 mg) des Komplexes **11** als Präkatalysator und jeweils 40 Äquivalenten (0.29 mmol)

des entsprechenden Anilin- und Phenylacetylenderivats in 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten der meisten dieser Umsetzungen bei Raumtemperatur zu niedrig waren, wurde die Reaktionstemperatur in diesen Fällen auf 80 °C erhöht (siehe Tab. 4.1 für eine Angabe der jeweiligen Reaktionstemperatur). Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach Abschluss der Katalysereaktionen wurden die Reaktionsmischungen mittels GC/EI-Massenspektrometrie untersucht. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte mittels der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie der GC/EI-MS-Messungen. Laut den ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsmischungen führten alle Reaktionen zur selektiven Bildung der Produkte der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion **65a–69d** (Abb. 4.12). Die Imine **65a–69d** wurden mit Markownikow-Selektivität gebildet. Die Umsätze wurden anhand der ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen bestimmt, indem die Integralverhältnisse geeigneter Signale des jeweiligen Produkts zu den Signalen der Edukte berechnet wurden. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da in den NMR-Spektren der Reaktionsmischungen keine Konkurrenzreaktionen zu den Hydroaminierungsreaktionen erkennbar sind. Um die Genauigkeit der Bestimmung der Umsätze zu erhöhen, wurden wenn möglich die Integrale mehrerer Edukt- und Produktsignale herangezogen. In einigen Fällen wurde ein quantitativer Umsatz des Phenylacetylenderivats beobachtet, während noch geringe Mengen des Anilinderivats vorhanden waren. In diesen Fällen bezieht sich die Angabe des Umsatzes auf den Umsatz des Anilinderivats. Die für die Hydroaminierungsreaktionen zu den Produkten **65a–69d** ermittelten Umsätze bei den angegebenen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten sind Tab. 4.1 zu entnehmen.⁵

Nur die Hydroaminierungsreaktionen von 2,4,6-Trimethylanilin mit Phenylacetylen oder *p*-Fluorphenylacetylen liefen bei Raumtemperatur mit ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeiten ab, weshalb die übrigen Reaktionen bei 80 °C durchgeführt wurden. In allen Reaktionen wurde innerhalb eines Tages ein Umsatz von mindestens 70 % erreicht. Demnach weist der Präkatalysator $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) eine hohe Toleranz gegenüber den funktionellen Gruppen aller untersuchten Phenylacetylen- und Anilinderivate auf. Bei allen getesteten Phenylacetylenderivaten verliefen die Hydroaminierungsreaktionen mit 2,4,6-Trimethylanilin vergleichsweise schnell. Dies könnte in dem großen induktiven Effekt der drei Methylgruppen des 2,4,6-Trimethylanilins begründet sein, der zu einer hohen Nukleophilie des Stickstoffatoms der Aminogruppe führt. Darüber hinausgehend lässt sich jedoch kein einheitlicher Trend für den Einfluss der funktionellen Gruppen an den Anilin- und Phenylacetylenderivaten auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroaminierungsreaktionen erkennen. Eindeutige Hinweise zum Mechanismus der durch den

⁵ Die Reaktionszeiten wurden mit einer Genauigkeit von 15 Minuten bestimmt. Für die Umsetzungen bei 80 °C wurde angenommen, dass die Reaktion bei Raumtemperatur langsam verläuft (wie experimentell bestätigt wurde), sodass als Reaktionszeit nur die Zeit der Erwärmung auf 80 °C angegeben ist und nicht die für die Aufnahme der NMR-Spektren benötigte Zeit bei Raumtemperatur.

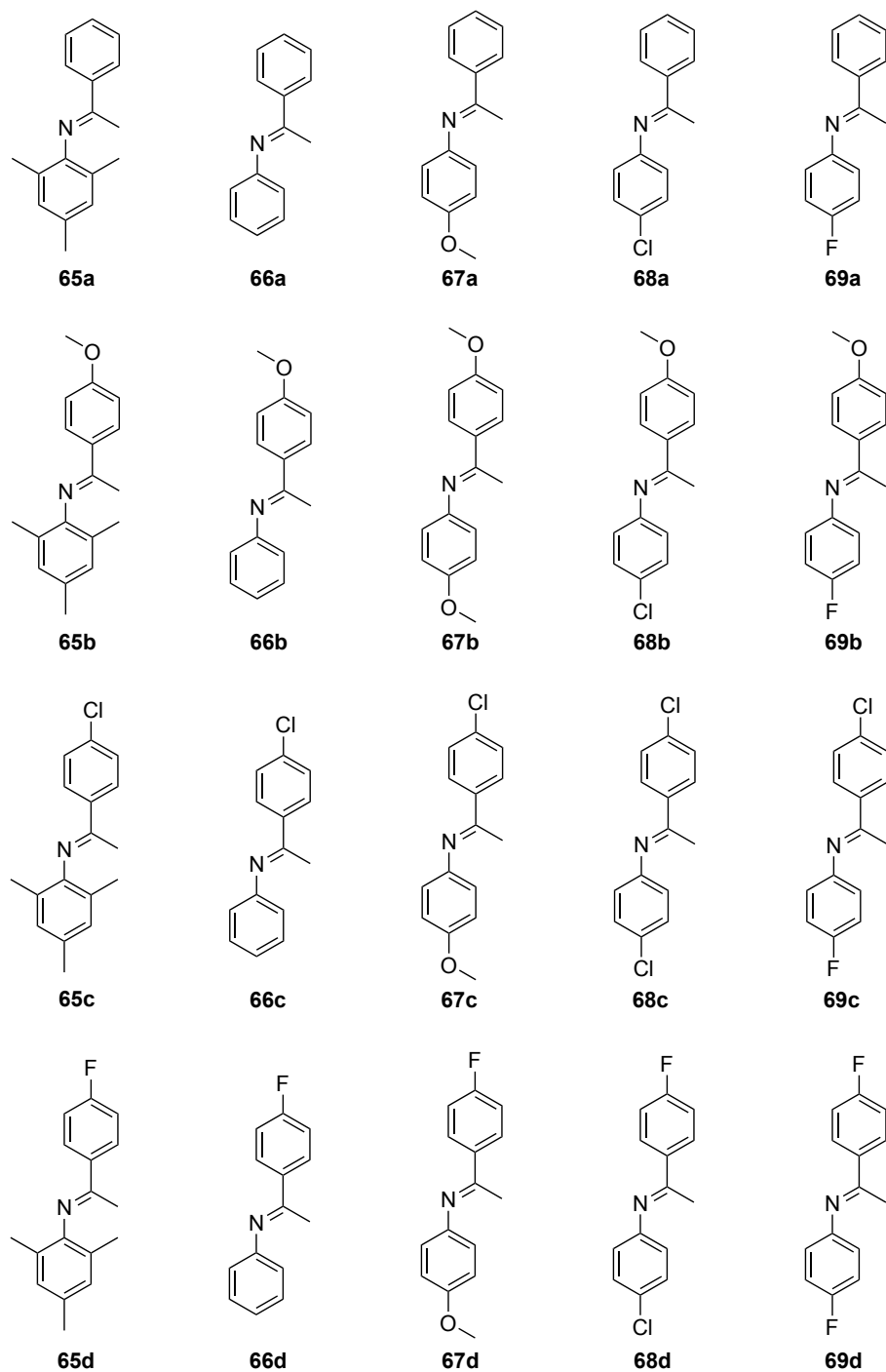
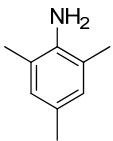
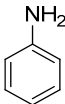
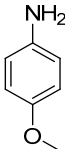
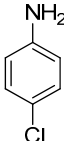
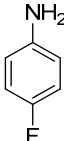
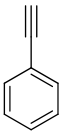
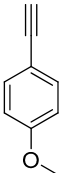
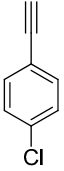
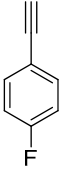


Abbildung 4.12: Produkte **65a–69d** der Hydroaminierungsreaktionen der Anilinderivate 2,4,6-Trimethylanilin, Anilin, *p*-Methoxyanilin, *p*-Chloranilin und *p*-Fluoranilin mit den Phenylacetylderivaten Phenylacetylen, *p*-Methoxyphenylacetylen, *p*-Chlorphenylacetylen und *p*-Fluorphenylacetylen.

Tabelle 4.1: Umsätze der Hydroaminierungsreaktionen der angegebenen Anilin- und Phenylacetylderivate (Reaktionszeiten in Klammern). Reaktionsbedingungen: 2.5 mol% (10 mg) $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**), je 40 eq (0.29 mmol) des Anilin- und Phenylacetylderivats, 0.5 mL 1,2-Difluorbenzol, Reaktionstemperatur (falls nicht anders vermerkt): 80 °C. Die Bestimmung der Umsätze erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie; quant. = quantitativer Umsatz (beider Substrate).

					
	80 °C 85 % (1 h) RT 32 % (7 h) 81 % (24 h) 91 % (49.5 h) ^a	54 % (5.5 h) 85 % (24 h)	38 % (5.5 h) 75 % (23.5 h)	62 % (4.5 h) 79 % (23 h) ^a	65 % (4 h) 89 % (24.5 h) ^a
	78 % (5 h) 92 % (23 h) ^a	39 % (4.5 h) 84 % (21.5 h)	44 % (6 h) 81 % (25 h)	71 % (4.5 h) quant. (23 h)	42 % (3.5 h) 81 % (20 h)
	quant. (5.5 h)	50 % (5.5 h) 89 % (25.5 h)	21 % (4 h) 71 % (24 h)	74 % (4 h) 91 % (24 h)	77 % (7 h) 95 % (24 h)
	80 °C 92 % (1 h) quant. (5.5 h) RT 77 % (22.5 h)	45 % (5.5 h) 81 % (24 h)	19 % (3.5 h) 85 % (29 h)	55 % (2.5 h) 84 % (19 h)	60 % (3.5 h) 96 % (22 h)

^a Das Phenylacetylderivat wurde vollständig verbraucht und der angegebene Umsatz bezieht sich auf das Anilinderivat.

Präkatalysator **11** katalysierten Hydroaminierungsreaktion können durch diese Ergebnisse nicht gewonnen werden.

4.3.3 Untersuchungen zur katalytisch aktiven Spezies

Um den Mechanismus der durch den Präkatalysator $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) katalysierten intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen- mit Anilinderivaten zu ermitteln, ist die Beantwortung von zwei Fragen von entscheidender Bedeutung. Erstens ist die Identität der katalytisch aktiven Spezies der Hydroaminierungsreaktion aufzuklären. Zweitens ist zu bestimmen, welches der beiden Substrate durch die katalytisch aktive Spezies aktiviert wird. Im Folgenden werden die Umsetzungen des Komplexes **11** mit jeweils nur einem der beiden Substrate beschrieben, d. h. die separate Umsetzung von **11** mit dem Anilin- oder dem Phenylacetylenderivat. Als Anilin- bzw. Phenylacetylenderivat wurden 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen eingesetzt. Dabei sollte untersucht werden, ob eine Reaktion von Komplex **11** mit 2,4,6-Trimethylanilin oder Phenylacetylen eintritt. Das Auftreten einer Reaktion könnte einen Hinweis auf eine Aktivierung des jeweiligen Substrats durch den Präkatalysator **11** liefern. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob die dabei entstehenden Verbindungen in der Hydroaminierungsreaktion katalytisch aktiv sind.

Reaktion von Komplex **11** mit 2,4,6-Trimethylanilin

Der Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) wurde mit vier Äquivalenten 2,4,6-Trimethylanilin in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt (Abb. 4.13). Um neutrale Nebenprodukte und Verunreinigungen von eventuell entstandenen kationischen Zinkverbindungen abzutrennen, wurde nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung das resultierende Rohprodukt mit *n*-Hexan gewaschen. Dabei wurde ein beiger Feststoff erhalten. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Produkts in 1,2-Difluorbenzol werden Signale für das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion sowie für HCp^* nachgewiesen. Es werden keine Signale für Komplex **11** detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum ist zusätzlich eine Vielzahl weiterer, teilweise verbreiteter Signale im aliphatischen Bereich des Spektrums vorhanden. Daher ist anzunehmen, dass eine Mischung mehrerer verschiedener Produkte vorliegt. Obwohl die Identität dieser Produkte (mit Ausnahme von HCp^*) nicht aufgeklärt werden konnte, kann geschlussfolgert werden, dass eine Reaktion von Komplex **11** mit 2,4,6-Trimethylanilin erfolgt. Möglicherweise liegen kationische Zinkverbindungen vor, worauf der NMR-spektroskopische Nachweis des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions hindeutet.

Das wie beschrieben erhaltene Produkt der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit 2,4,6-Trimethylanilin wurde auf seine katalytische Aktivität in der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin getestet. 50 mg dieses Produkts wurden

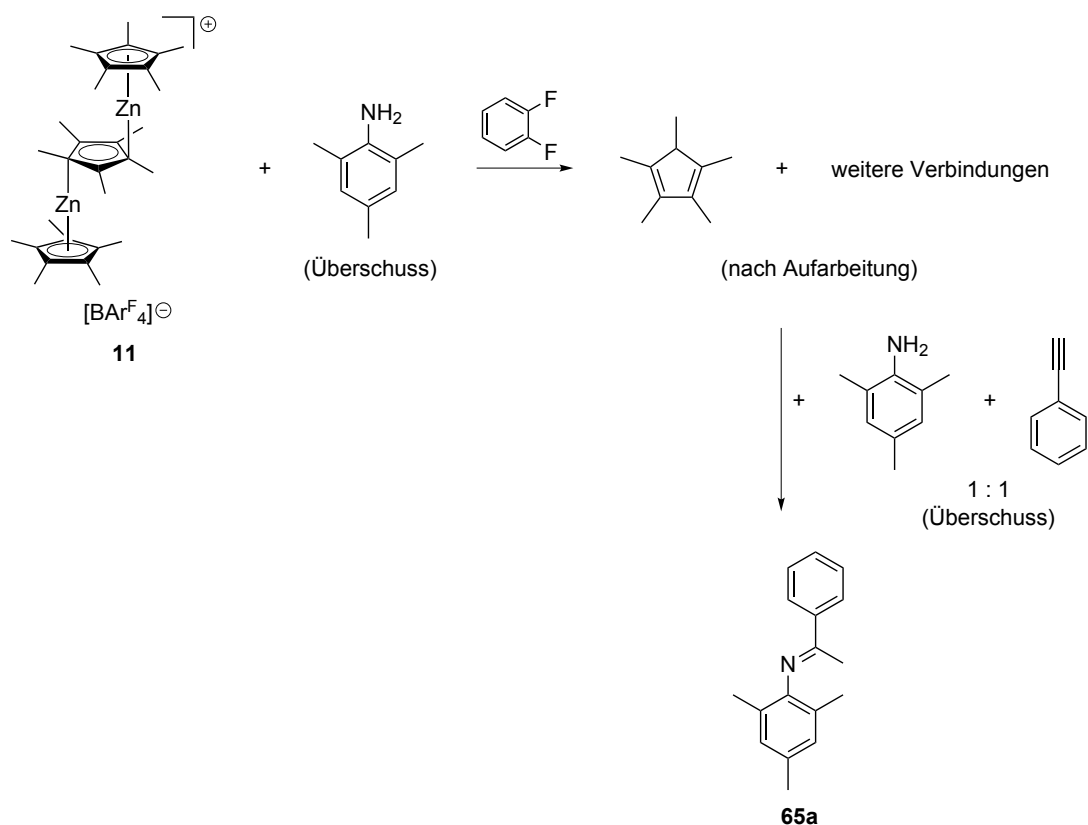


Abbildung 4.13: Umsetzung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit 2,4,6-Trimethylanilin und Einsatz der nach Aufarbeitung erhaltenen Produktmischung als Katalysator der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin.

mit einer Mischung von 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen (jeweils 0.50 mmol) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Umsetzung führte zur Bildung des Hydroaminierungsprodukts *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) (Abb. 4.13). In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsmischung nach einer Reaktionszeit von vier Tagen sind keine Signale von Phenylacetylen detektierbar, sodass ein vollständiger Umsatz anzunehmen ist. Die Resonanzen von 2,4,6-Trimethylanilin sind jedoch weiterhin vorhanden, wobei das Stoffmengenverhältnis von 2,4,6-Trimethylanilin zu Verbindung **65a** ca. 0.4:1 beträgt. Aus diesem Hydroaminierungsversuch kann geschlossen werden, dass das Produkt der Reaktion von Komplex **11** mit 2,4,6-Trimethylanilin auch ohne erneute Zugabe des Präkatalysators **11** katalytische Aktivität in der Hydroaminierungsreaktion aufweist. Die unvollständige Umsetzung von 2,4,6-Trimethylanilin in der Hydroaminierungsreaktion lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass das Produkt der Reaktion von Komplex **11** mit 2,4,6-Trimethylanilin bereits 2,4,6-Trimethylanilin enthält und dieses daher in der Hydroaminierungsreaktion im Überschuss vorlag.

Reaktion von Komplex **11** mit Phenylacetylen

Nach der gleichen Vorgehensweise wie bei der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit 2,4,6-Trimethylanilin wurde die Reaktivität von Komplex **11** gegenüber Phenylacetylen untersucht. Der Tripeldeckerkomplex **11** wurde bei Raumtemperatur in 1,2-Difluorbenzol mit vier Äquivalenten Phenylacetylen umgesetzt (Abb. 4.14). Bei Zugabe des Phenylacetylens zu einer Lösung von Komplex **11** in 1,2-Difluorbenzol war ein Farbwechsel der zuvor gelben Lösung nach dunkelbraun zu beobachten. Innerhalb der darauffolgenden Minuten färbte sich die Reaktionslösung orange. Das Rohprodukt dieser Reaktion wurde mit *n*-Hexan gewaschen, wobei ein dunkelbeiger Feststoff erhalten wurde. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen einer Lösung dieses Feststoffs in 1,2-Difluorbenzol ergaben, dass es sich um eine Mischung verschiedener Verbindungen handelte. Die NMR-Spektren zeigen die Resonanzen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions. Außerdem sind die Signale einer Verbindung erkennbar, die als 1-(Pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)-1-phenylethen ((Ph)(Cp^{*})CCH₂; **70**) identifiziert wurde. Die Charakterisierung von Verbindung **70** wird im Folgenden erläutert. Des Weiteren weist das ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl weiterer, teils verbreiteter Signale im für aliphatische Verbindungen charakteristischen Bereich des Spektrums auf.

Das nach der beschriebenen Methode erhaltene Produkt wurde hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität in der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin untersucht. Dazu wurden 50 mg dieses Produkts mit 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen (jeweils 0.20 mmol) in 1,2-Difluorbenzol umgesetzt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von drei Tagen zeigten den vollständigen Verbrauch von 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen. Die Reaktion führte zur selektiven Bildung des Hydroaminierungsprodukts *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) (Abb. 4.14). Das Ergebnis des Hydroaminierungsexperiments zeigt, dass auch das in der Umsetzung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Phenylacetylen erhaltene Produkt die intermolekulare Hydroaminierungsreaktion katalysiert.

Des Weiteren wurde eine Reaktionslösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Phenylacetylen ohne vorherige Aufarbeitung NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde die Verbindung **11** *in situ* ausgehend von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ hergestellt und die resultierende Lösung wurde bei Raumtemperatur mit vier Äquivalenten Phenylacetylen umgesetzt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen die Signale des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions und von Diethylether, weisen jedoch keine Resonanzen für Komplex **11** auf. Außerdem sind die Signale von HCp^{*} und einer weiteren Verbindung vorhanden. Wie im Folgenden erläutert wird, handelt es sich bei dieser Verbindung um

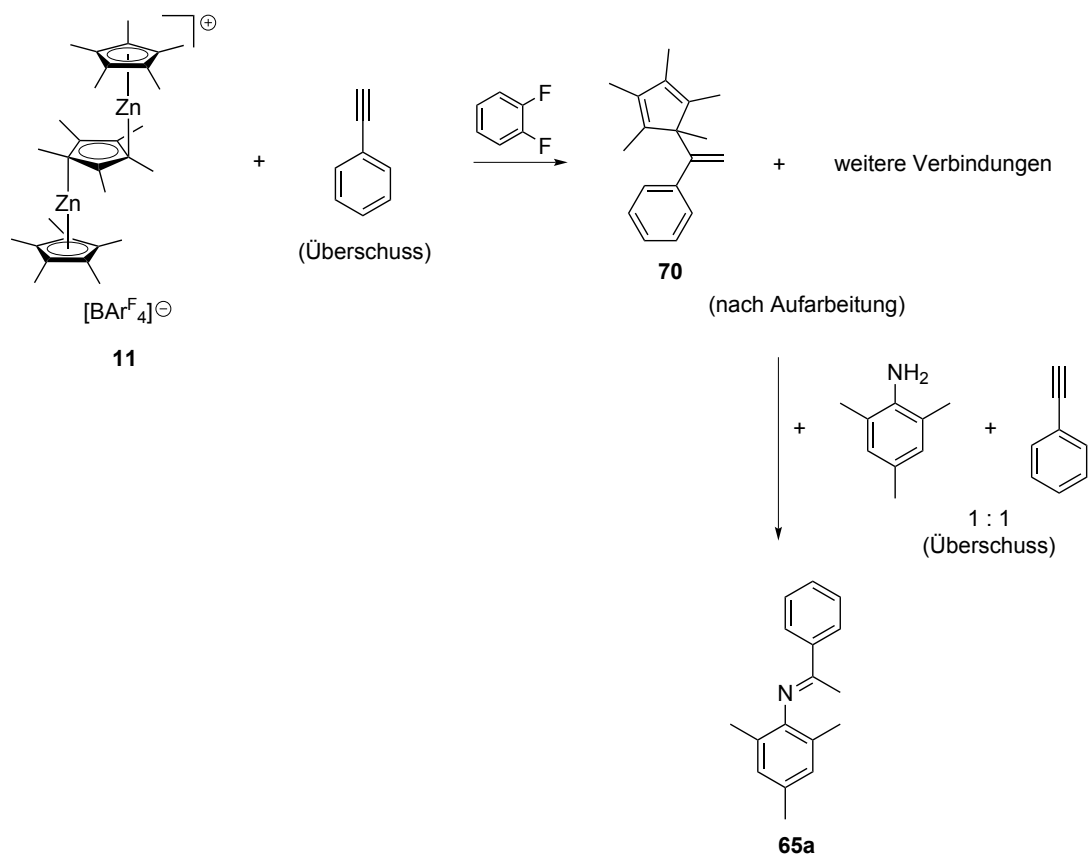


Abbildung 4.14: Umsetzung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Phenylacetylen und Einsatz der nach Aufarbeitung erhaltenen Produktmischung als Katalysator der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin.

1-(Pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)-1-phenylethen ((Ph)(Cp*)CCH₂; **70**). HCp* und Verbindung **70** liegen in einem Stoffmengenverhältnis von ca. 2:1 vor.

Die Verbindung (Ph)(Cp*)CCH₂ (**70**) ruft im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.18$ und 5.06 ppm hervor, die ein Integralverhältnis von 1:1 aufweisen. Diese beiden Signale lassen sich den geminalen Wasserstoffatomen an der Doppelbindung zuordnen. Die ²J(H,H)-Kopplungskonstante beträgt 1.4 Hz. Des Weiteren werden drei Resonanzen für die Protonen der Methylgruppen von Verbindung **70** als Singulettssignale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.57$, 1.51 und 1.04 ppm in einem Integralverhältnis von 6:6:3 detektiert.

Um die Identität der Verbindung (Ph)(Cp*)CCH₂ (**70**) zu überprüfen, wurde die Umsetzung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit vier Äquivalenten Phenylacetylen in 1,2-Difluorbenzol erneut durchgeführt. Das nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung erhaltene Rohprodukt wurde jedoch nicht wie im zuvor beschriebenen Versuch mit *n*-Hexan gewaschen. Stattdessen wurde das Rohprodukt unter nicht-inerten Bedingungen mittels Säulenchromatografie über Kieselgel aufgearbeitet. Durch diese Methode der Aufreinigung sollten sämtliche Zinkverbindungen abgetrennt werden.

Dabei wurde ein Öl erhalten, welches laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen Verbindung **70** als Hauptprodukt enthielt. Zusätzlich waren in den ^1H -NMR-Spektren dieses Produkts in C_6D_6 viele weitere Signale von deutlich geringerer Intensität vorhanden, die sich nicht zuordnen ließen. Die erhaltene Verbindung **70** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie mittels $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC- und ^{13}C -APT-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**) in C_6D_6 weist im Gegensatz zum ^1H -NMR-Spektrum in 1,2-Difluorbenzol nur ein Multiplettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.26$ ppm für die chemisch inäquivalenten geminalen Protonen an der Doppelbindung auf. Mit Hilfe des $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrums konnte das Signal des Kohlenstoffatoms, an dem die beiden geminalen Protonen gebunden sind, bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 115.6$ ppm identifiziert werden. Dass es sich bei diesem Kohlenstoffatom um ein sekundäres Kohlenstoffatom handelt, lässt sich durch die Phase des Signals im ^{13}C -APT-NMR-Spektrum nachweisen. Somit belegen die NMR-Spektren, dass in Verbindung **70** eine geminale Anordnung der Protonen an der Doppelbindung vorliegt, während eine vicinale Anordnung ausgeschlossen werden kann. Die ermittelten ^1H -NMR-spektroskopischen Daten von Verbindung **70** sind ähnlich zu Literaturangaben für **70**.^[13] Verbindung **70** wurde außerdem mittels GC/EI-Massenspektrometrie charakterisiert, wobei der Molekülionenpeak bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von m/z 238 gefunden wurde.

Bei der Verbindung $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**) handelt es sich formal betrachtet um das Produkt einer Hydrocarbonierungsreaktion, d. h. der Addition von HCp^* an die Dreifachbindung des Phenylacetylen (Abb. 4.15).⁶ Diese Reaktion verläuft mit Markownikow-Selektivität. Die Bildung eines Produkts mit vicinalen Wasserstoffatomen an der Doppelbindung (Cp^*CHCHPh ; *E*- oder *Z*-Isomer) wurde nicht beobachtet. Es ist zu beachten, dass eine Blindprobe mit einer Mischung von Phenylacetylen und HCp^* im Stoffmengenverhältnis von 1:1 in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur in Abwesenheit von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) zu keiner Reaktion führte.

Für die Bildung von $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**) konnte nicht ermittelt werden, durch welche Spezies die Addition an die Dreifachbindung des Phenylacetylen erfolgt. Einerseits könnte eine Addition durch zinkkoordinierte Cp^* -Liganden stattfinden, andererseits erscheint auch die Addition von nichtkoordinierten Cp^* -Anionen oder HCp^* an Phenylacetylen plausibel. Die Bildung von Verbindung **70** könnte indirekt Hinweise zum Mechanismus der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion liefern. Vermutlich reagiert Phenylacetylen in der Reaktion zu Verbindung **70** als Elektrophil, da durch Koordination des Phenylacetylen

⁶ In Abb. 4.15 ist die Hydrocarbonierungsreaktion als Addition von HCp^* an Phenylacetylen in Anwesenheit von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) dargestellt. HCp^* kann ausgehend von Komplex **11** gebildet werden. Es wurden auch Reaktionen von Phenylacetylen mit HCp^* in Gegenwart katalytischer Mengen (2.5 mol%) von Komplex **11** durchgeführt. Da in diesen Umsetzungen jedoch neben $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**) eine Vielzahl verschiedener Produkte gebildet wurde, werden sie nicht diskutiert.

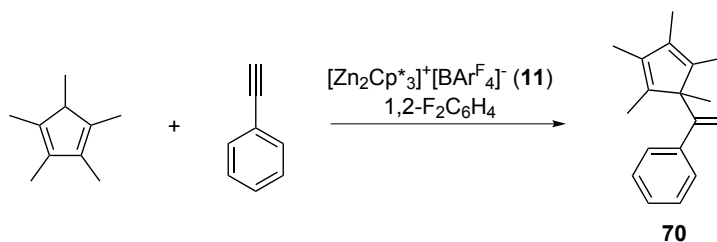


Abbildung 4.15: Hydrocarbonierungsreaktion von Phenylacetylen mit HCp^* unter Bildung von $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**).

an ein Zinkzentrum die Elektronendichte der Dreifachbindung verringert wird. Dadurch wird der Angriff eines Nukleophils, in diesem Fall durch HCp^* oder das Cp^* -Anion, ermöglicht. Unter Annahme eines ähnlichen Mechanismus für die zinkkatalysierte Hydroaminierung erfolgt in der Hydroaminierungsreaktion ein nukleophiler Angriff an der aktivierten Dreifachbindung des Phenylacetylderivats durch die Aminogruppe des Anilinderivats. Sowohl das Hydrocarbonierungsprodukt **70** als auch alle in dieser Arbeit beschriebenen Hydroaminierungsprodukte **65a–69d** entstehen mit Markownikow-Selektivität, was die Vermutung eines ähnlichen Reaktionsmechanismus unterstützt. Die Hypothese einer elektrophilen Aktivierung der Dreifachbindung (oder der Doppelbindung) in der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion wurde bereits in anderen Arbeiten aufgestellt (siehe Abschnitt 4.1.3).^[4a,7]

Die Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Phenylacetylen zu $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**) ist in Anwesenheit eines Anilinderivats als Konkurrenzreaktion zur Hydroaminierungsreaktion zu betrachten. Im Fall der Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Verwendung von 2.5 mol% des Komplexes **11** als Präkatalysator läuft die Bildung von Verbindung **70** nur in sehr geringem Ausmaß ab, sodass **70** in den ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischung nicht nachweisbar ist. Dagegen konnte Verbindung **70** mittels GC/EI-Massenspektrometrie aufgrund der erhöhten Nachweisempfindlichkeit dieser Analysenmethode in der Reaktionslösung detektiert werden. Ebenso wurde für die in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Hydroaminierungsreaktionen zu den Iminen **65b–69d** in keiner der Reaktionen das Additionsprodukt von HCp^* an das jeweilige Phenylacetylen-derivat mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Mittels GC/EI-MS-Untersuchungen der Reaktionslösungen wurden jedoch in allen Fällen Signale detektiert, welche sich den Nebenprodukten $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{MeO}, \text{Cl}, \text{F}$ (abhängig von dem jeweils eingesetzten Phenylacetylen-derivat)) zuordnen lassen. Aufgrund des geringen Anteils dieser Nebenprodukte wurde ihre Bildung bei der Berechnung der Umsätze und Ausbeuten der Hydroaminierungsreaktionen vernachlässigt.

4.3.4 Synthese kationischer Modellverbindungen

Weder in der Umsetzung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit 2,4,6-Trimethylanilin noch in der Reaktion von Komplex **11** mit Phenylacetylen konnte die Identität der entstandenen Zinkverbindungen aufgeklärt werden. Dennoch sind diese nicht identifizierten Verbindungen von großem Interesse, da es sich bei ihnen um katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierungsreaktion handeln könnte. Daher wurden Versuche zur Synthese von strukturell einfacheren Modellverbindungen unternommen. Als neutrale Vorläuferverbindung für diese Untersuchungen wurde Diethylzink gewählt. Wie in Abschnitt 4.1.2 erläutert wurde, wurde ZnEt_2 bereits erfolgreich als Präkatalysator in Hydroaminierungsreaktionen verwendet.^[8,9] Bei diesen Reaktionen war stets der Einsatz einer Brønsted-Säure als Cokatalysator notwendig. Um ausgehend von ZnEt_2 kationische Verbindungen zu erzeugen, wurde in den folgenden Versuchen die Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ verwendet.

Es sollte die Reaktivität der kationischen Zinkspezies, die möglicherweise in der Umsetzung von ZnEt_2 mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ entstehen, gegenüber 2,4,6-Trimethylanilin und Anilin untersucht werden. Die Reaktion von ZnEt_2 mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in Gegenwart eines Überschusses von 2,4,6-Trimethylanilin oder Anilin in 1,2-Difluorbenzol führt zur Bildung der Verbindungen $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) bzw. $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**) (Abb. 4.16). Eine Mischung von 1.5 Äquivalenten ZnEt_2 mit drei Äquivalenten des jeweiligen Anilinderivats wurde in 1,2-Difluorbenzol vorgelegt und es wurde ein Äquivalent des Feststoffs $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zugegeben. Dabei war eine Gasentwicklung zu beobachten, die vermutlich auf die Entstehung von Ethan zurückzuführen ist. Die Zugabe der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zur Zinkverbindung ZnEt_2 erfolgte in Anwesenheit des Anilinderivats, um eine Stabilisierung der entstehenden kationischen Verbindungen zu ermöglichen. Es wurde ein leichter Überschuss von ZnEt_2 bezüglich der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ eingesetzt, da überschüssiges ZnEt_2 im Vakuum entfernt werden kann. Die Verbindungen $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) und $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**) wurden nach Aufarbeitung in Form farbloser Feststoffe mit Ausbeuten von 92 % bzw. 88 % erhalten. Die Reinheit von Komplex **71** wurde mittels einer korrekten Elementaranalyse bestätigt.⁷ Im Gegensatz zu den Reaktionen mit den Anilinderivaten konnte durch Umsetzung von ZnEt_2 mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und vier Äquivalenten Phenylacetylen in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur kein definiertes Produkt synthetisiert werden.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) und $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**) in 1,2-Difluorbenzol zeigen je einen Signalsatz

⁷ Eine Elementaranalyse von $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**) zeigte geringe Verunreinigungen des Produkts.

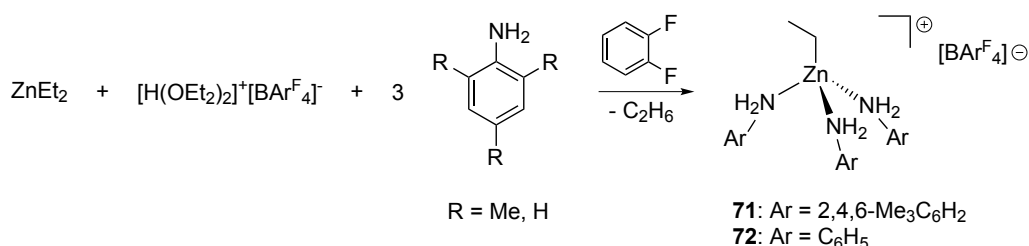


Abbildung 4.16: Synthese von $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) und $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**).

für die Ethylgruppe am Zinkatom, für das koordinierte Anilinderivat sowie für das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion. Die Anbindung der Ethylgruppe an das Zinkatom ist an der Hochfeldverschiebung des Signals der CH_2 -Protonen der Ethylgruppe ($\delta_{\text{H}} = 0.11$ ppm für Verbindung **71** und 0.26 ppm für **72**) erkennbar. Die Integration der Signale in den ^1H -NMR-Spektren offenbart die Koordination von drei Äquivalenten des Anilinderivats an das Zinkatom.

Die Verbindung $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) wurde auch mittels LIFDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. In 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel wurden zwei Fragmentationenpeaks detektiert. Die gefundenen Fragmentationen entstehen durch Abspaltung von einem (m/z 363 $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_2]^+$) bzw. zwei (m/z 228 $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}]^+$) 2,4,6-Trimethylanilinliganden aus Komplex **71**.

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**) in 1,2-Difluorbenzol bei -30°C wurden Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **72** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Pro Formeleinheit des Komplexes **72** ist ein Molekül 1,2-Difluorbenzol vorhanden. Der Ethylligand ist zwischen zwei Positionen fehlgeordnet, was in der Verfeinerung der Struktur berücksichtigt wurde. Im Kation liegt eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre des Zinkatoms vor (Abb. 4.17). Drei Koordinationsstellen des Zinkatoms werden durch die Stickstoffatome der Anilinliganden besetzt, wobei die durchschnittliche Zink-Stickstoff-Bindungslänge 2.14 \AA beträgt. Der Ethylligand ist mit einer Zink-Kohlenstoff-Bindungslänge von $1.960(9) \text{ \AA}$ (Zn-C19) an das Zinkzentralatom gebunden. Das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion liegt als nichtkoordinierendes Gegenion vor. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des Kations in der Festkörperstruktur von Verbindung **72** sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Die beiden Komplexe $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) und $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**) weisen Strukturmerkmale literaturbekannter Verbindungen auf. Das Bindungsmotiv eines kationischen Ethylzinkkomplexes mit drei Neutralliganden wurde von Bochmann *et al.* für die Verbindung $[\text{ZnEt}(\text{OEt}_2)_3]^+[\text{BEt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**2**) beschrieben (siehe Abb. 1.3 in Abschnitt 1.1).^[14] Die Synthese kationischer Ethylzinkkomplexe mit tridentaten Triazacyclohexanliganden wurde von Köhn *et al.* veröffentlicht.^[15] Ein

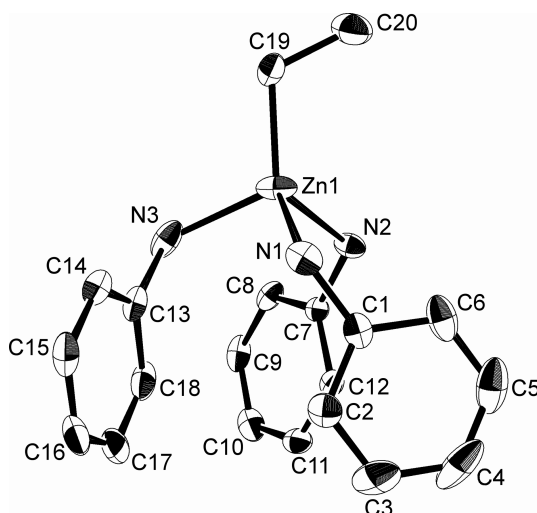


Abbildung 4.17: Struktur des Kations in $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**72**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fehlordnung des Ethylliganden, das $[\text{BARF}_4]^-$ -Anion, ein Molekül 1,2-Difluorbenzol sowie die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Kations in $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**72**). Es sind die Parameter für nur eine der beiden Positionen des Ethylliganden aufgeführt. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

Bindungslängen und Abstände [Å]			
Zn1-N1	2.1447(19)	Zn1-N3	2.128(2)
Zn1-N2	2.1564(18)	Zn1-C19	1.960(9)
Bindungswinkel [°]			
N1-Zn1-N2	100.53(7)	N1-Zn1-C19	118.9(3)
N1-Zn1-N3	99.87(8)	N2-Zn1-C19	121.7(3)
N2-Zn1-N3	99.62(7)	N3-Zn1-C19	112.5(2)

Zinkkomplex mit drei Aminliganden, der im Anschluss an einen Hydroaminierungsversuch isoliert wurde, wurde bereits in Abschnitt 4.1.2 beschrieben: Wehmschulte *et al.* erhielten den Komplex $[\text{Zn}\{\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11}\}\{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\}_3]$ (**62**) in der Umsetzung von $[\text{ZnEt}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)]^+[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ (**61**) mit $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$.^[10] Da in Komplex **62** das Zinkatom durch einen dianionischen Carboratliganden koordiniert ist, handelt es sich bei **62** im Gegensatz zu den Komplexen **71** und **72** um eine Neutralverbindung.

Die Anwesenheit von drei neutralen 2,4,6-Trimethylanilin- bzw. Anilinliganden in $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) und $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**) könnte Hinweise zum Mechanismus der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion liefern. Bisher konnte nicht ausgeschlossen werden, dass der zinkkatalysierten Hydroaminierungsreaktion eine Aktivierung des Amins zugrunde liegt, die über eine Deprotonierung der Aminogruppe und Bildung des entsprechenden Zinkamidokomplexes verläuft. Bei den Komplexen **71** und **72** handelt es sich um kationische Verbindungen, in denen das Zinkatom vermutlich eine hohe Elektrophilie aufweist. Dennoch findet keine Deprotonierung der Anilinliganden statt. Daher erscheint es eher unwahrscheinlich, dass die zinkkatalysierte Hydroaminierungsreaktion durch eine Deprotonierung des Anilinderivats initiiert wird.

Es wurde untersucht, ob der Komplex $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) katalytische Aktivität in der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin besitzt. Die Reaktion von jeweils 40 Äquivalenten (0.29 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen unter Einsatz von 2.5 mol% (10 mg) des Komplexes **71** in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur ergab nach einem Tag einen Umsatz von 79 % unter selektiver Bildung des Hydroaminierungsprodukts *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**). Eine Diskussion der katalytischen Aktivität des Komplexes **71** im Vergleich zu anderen Zinkkomplexen erfolgt im folgenden Abschnitt 4.3.5.

Der Komplex $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) ist vermutlich nicht die katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen, dass bereits nach einer Reaktionszeit von 3.5 h die Signale der zinkgebundenen Ethylgruppe nicht mehr vorhanden sind. Stattdessen ist ein neues Singulettsignal im ¹H-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.65$ ppm auf die Bildung von Ethan zurückzuführen. Daher wird auch Komplex **71** im Folgenden als Präkatalysator der Hydroaminierungsreaktion bezeichnet. Die Entstehung von Ethan deutet darauf hin, dass in der katalytisch aktiven Spezies vermutlich kein Ethylligand an das Zinkatom koordiniert ist.

Bereits die Zugabe von einem Äquivalent Phenylacetylen zu einer Lösung von $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur führte in einem Versuch im NMR-Maßstab zur Entstehung von Ethan. Das nach einem Tag aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung zeigt das Singulettsignal von

Ethan. Die Signale der Ethylgruppe von Komplex **71** sind nicht mehr vorhanden. Diese Beobachtung könnte darauf hindeuten, dass eine Reaktion zu einem Zinkphenylacetylid-Komplex erfolgt. Ob die Bildung von Acetylid-Komplexen auch in der Hydroaminierungsreaktion eine Rolle spielt, ist unklar. Es ist jedoch bekannt, dass Zinkacetylide als Nukleophile reagieren können,^[16] weshalb der nukleophile Angriff eines Anilinderivats an einem zinkgebundenen Acetylidrest eher unwahrscheinlich erscheint.

4.3.5 Vergleich der verschiedenen Zinkkomplexe in der Hydroaminierungsreaktion

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Verwendung des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Präkatalysator in intermolekularen Hydroaminierungsreaktionen von Phenylacetylen- mit Anilinderivaten beschrieben. Da im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl neutraler und kationischer Zinkverbindungen synthetisiert wurde, sollte das Potential dieser Verbindungen als Katalysatoren intermolekularer Hydroaminierungsreaktionen ermittelt werden. Zudem sollte ein Vergleich der katalytischen Aktivitäten dieser verschiedenen Verbindungen vorgenommen werden.

Als Testreaktion zum Vergleich der verschiedenen Zinkverbindungen diente die Umsetzung von 2,4,6-Trimethylanilin mit Phenylacetylen. Diese wurde gewählt, weil die Hydroaminierungsreaktion zum Imin *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) bei Verwendung des Komplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Präkatalysator bereits bei Raumtemperatur erfolgt (siehe Abb. 4.9 in Abschnitt 4.3.1). Sämtliche Reaktionen wurden im NMR-Maßstab durchgeführt und der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Versuche in 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. In Tab. 4.3 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst. Bei Verwendung neutraler Zinkverbindungen als Präkatalysatoren wurden die in Tab. 4.3 angegebenen Cokatalysatoren zugesetzt. Die jeweils verwendeten Mengen der Zinkverbindungen und der weiteren Reagenzien sowie die mittels ^1H -NMR-Spektroskopie aus den Integralverhältnissen der Produktsignale zu den Signalen der Edukte berechneten Umsätze sind ebenfalls Tab. 4.3 zu entnehmen. In allen untersuchten Reaktionen wurde – sofern eine Reaktion zwischen 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen eintrat – ausschließlich die Bildung des Hydroaminierungsprodukts **65a** beobachtet. Die Bildung von Verbindung **65a** wurde in allen Fällen sowohl mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als auch mittels GC/EI-Massenspektrometrie nachgewiesen. Im Folgenden werden die katalytischen Aktivitäten der verschiedenen Zinkverbindungen miteinander verglichen.

Untersuchungen zu den katalytischen Aktivitäten verschiedener Zinkkomplexe als Präkatalysatoren der Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin

Tabelle 4.3: Vergleich verschiedener Zinkverbindungen als Präkatalysatoren in der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin. Reaktionsbedingungen: Stoffmengenverhältnis 2,4,6-Trimethylanilin/Phenylacetylen = 1:1; 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL), Raumtemperatur. Die Bestimmung der Umsätze erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie; TON = *Turnover Number*.

Nr.	Präkatalysator	Anteil (Stoffmenge) des Präkatalysators	Cokatalysator/weitere Reagenzien (Anteil)	Umsatz (Reaktionszeit)	TON (Reaktionszeit)
1	$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (11)	5 mol% (0.022 mmol)		25 % (3.5 h) 80 % (25 h) ^a	5 (3.5 h) 16 (25 h)
2	$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (11)	2.5 mol% (0.007 mmol)		32 % (7 h) 81 % (24 h) 91 % (49.5 h) ^a	13 (7 h) 32 (24 h) 36 (49.5 h)
3	$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (11)	2.5 mol% (0.007 mmol)	Pyridin (5 mol%)	<3 % (24.5 h)	<1 (24.5 h)
4	$[\text{ZnCp}^*_2]$ (4)	5 mol% (0.022 mmol)	$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (5 mol%)	66 % (3.5 h) 84 % (7 h) 90 % (24.5 h) ^a	13 (3.5 h) 17 (7 h) 18 (24.5 h)
5	$[\text{ZnCp}^*_2]$ (4)	5 mol% (0.022 mmol)	$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (10 mol%)	55 % (3.5 h) 89 % (24 h) ^a	11 (3.5 h) 18 (24 h)
6	$[\text{ZnCp}^*_2]$ (4)	5 mol% (0.022 mmol)	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (5 mol%)	10 % (3.5 h) 86 % (32 h) ^a	2 (3.5 h) 17 (32 h)
7	$[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (71)	2.5 mol% (0.007 mmol)		34 % (6 h) 79 % (27 h)	14 (6 h) 32 (27 h)
8	$[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (52)	5 mol% (0.016 mmol)		<3 % (26 h)	<1 (26 h)
9	$[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (54)	5 mol% (0.016 mmol)		19 % (27 h)	4 (27 h)
10	$[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (34)	5 mol% (0.022 mmol)	$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (5 mol%)	10 % (3.5 h) 34 % (24.5 h)	2 (3.5 h) 7 (24.5 h)
11	$[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (51)	5 mol% (0.022 mmol)	$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (5 mol%)	61 % (3.5 h) 73 % (7 h) 85 % (25 h) ^a	12 (3.5 h) 15 (7 h) 17 (25 h)

^a Es wurde ein vollständiger Umsatz des Phenylacetyls beobachtet und der angegebene Umsatz bezieht sich auf das 2,4,6-Trimethylanilin.

wurden bereits durch Roesky *et al.* beschrieben (siehe Abschnitt 4.1.2).^[9,11] In diesen Studien führte die Verwendung des Zinkocens $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) zur größten katalytischen Aktivität.^[9] So wurde bereits nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden unter Einsatz von 2.5 mol% des Komplexes **4** als Präkatalysator ein quantitativer Umsatz zum Hydroaminierungsprodukt *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) erreicht. Diese Reaktion wurde bei Raumtemperatur in deuteriertem Benzol als Lösungsmittel und unter Zugabe einer (bezogen auf die Menge von Komplex **4**) äquimolaren Menge des Cokatalysators $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ durchgeführt. Es ist zu beachten, dass die beiden Substrate Phenylacetylen und 2,4,6-Trimethylanilin in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 eingesetzt wurden, weil dies zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führte. Wurde unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen das Dizinkocen $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) oder Diethylzink als Präkatalysator eingesetzt, betrug die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz des 2,4,6-Trimethylanilins 5.5 h bzw. 4 h. Bei einem Stoffmengenverhältnis von 2,4,6-Trimethylanilin zu Phenylacetylen von 1:1 unter Einsatz von Komplex **5** als Präkatalysator wurde eine Reaktionszeit von elf Stunden bis zum vollständigen Umsatz der Reagenzien ermittelt.^[11] Roesky *et al.* konnten durch Vergleich mit literaturbekannten Katalysatoren der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin zeigen, dass die drei Zinkverbindungen **4**, **5** und ZnEt_2 eine bemerkenswert hohe katalytische Aktivität aufweisen.^[9,11]

Die in Tab. 4.3 aufgeführten Hydroaminierungsreaktionen wurden unter etwas anderen Reaktionsbedingungen als die Studien von Roesky *et al.* durchgeführt. So wurde in den hier beschriebenen Reaktionen 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel verwendet und die Reagenzien 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen wurden in einem äquimolaren Verhältnis eingesetzt, um einen möglichst vollständigen Umsatz beider Substrate zu erzielen. Dennoch ist erkennbar, dass der Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) eine geringere Aktivität aufweist als die durch Roesky *et al.* beschriebenen Kombinationen aus Zinkverbindungen und Cokatalysator. Wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben wurde, war bei Einsatz von 2.5 mol% des Komplexes **11** eine Reaktionszeit von etwa zwei Tagen bis zum vollständigen Umsatz des Phenylacetylens nötig (Eintrag 2 in Tab. 4.3). Außerdem wurde kein vollständiger Umsatz von 2,4,6-Trimethylanilin erreicht, was daran erkennbar war, dass nach Abschluss der Reaktion geringe Mengen von restlichem 2,4,6-Trimethylanilin vorlagen. Beachtenswert ist jedoch, dass Komplex **11** ohne Zusatz eines Cokatalysators eingesetzt wurde, während sich die neutralen Zinkverbindungen $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**), $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (**5**) und ZnEt_2 in Abwesenheit eines Cokatalysators als katalytisch inaktiv erwiesen.^[9,11]

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den von Roesky *et al.* beschriebenen Untersuchungen zu ermöglichen, wurde die Aktivität von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den anderen hier untersuchten Präkatalysatoren ermittelt.

Bei Verwendung von 5 mol% des Komplexes **4**, 5 mol% des Cokatalysators $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und einem Stoffmengenverhältnis von 2,4,6-Trimethylanilin zu Phenylacetylen von 1:1 in 1,2-Difluorbenzol wurde nach einer Reaktionszeit von 3.5 h ein Umsatz von 66 % ermittelt (Eintrag 4 in Tab. 4.3). Zum Vergleich lag bei Einsatz von 5 mol% des Komplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) in Abwesenheit eines Cokatalysators unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen der Umsatz nach 3.5 h bei 25 % (Eintrag 1). Es ist zu bemerken, dass die Verwendung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) als Präkatalysator in einem unvollständigen Verbrauch von 2,4,6-Trimethylanilin resultierte. Eine unvollständige Umsetzung des 2,4,6-Trimethylanilins wurde auch für die anderen in Tab. 4.3 aufgeführten Reaktionen beobachtet, in denen ein vollständiger Umsatz des Phenylacetylens erreicht wurde (Einträge 1, 2, 4, 5, 6 und 11). Die Angabe des Umsatzes nach Verbrauch des Phenylacetylens bezieht sich auf den Umsatz von 2,4,6-Trimethylanilin.

Des Weiteren wurde untersucht, ob ein Stoffmengenverhältnis von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) zum Cokatalysator $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ von 1:2 zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führt. Da bei Verwendung von zwei Äquivalenten $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ bezüglich des Präkatalysators **4** keine Verbesserung feststellbar war (Eintrag 5 in Tab. 4.3), wurde $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ im Folgenden in einem äquimolaren Verhältnis bezogen auf die untersuchten Zinkkomplexe eingesetzt. Als alternativer Cokatalysator wurde außerdem Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) getestet. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erwies sich jedoch als weniger effizienter Cokatalysator. Bei Verwendung von jeweils 5 mol% des Komplexes **4** und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde nach einer Reaktionszeit von 3.5 h ein Umsatz zum Hydroaminierungsprodukt *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) von lediglich 10 % erreicht (Eintrag 6). Dennoch wurde nach 32 h ein vollständiger Umsatz des Phenylacetylens erzielt. Dabei ist zu bemerken, dass sich innerhalb weniger Sekunden nach Zugabe der Lösung von 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen in 1,2-Difluorbenzol zu den Feststoffen $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein voluminöser Niederschlag in der Reaktionsmischung bildete. Innerhalb eines Tages verschwand dieser Niederschlag, wobei eine hellgelbe klare Lösung entstand. Die Identität des Präzipitats ist nicht bekannt. Vermutlich führt die Niederschlagsbildung zu einer Inhibierung der Katalyse, sodass erst nach Entstehen einer klaren Lösung eine effiziente Katalyse möglich wird. Aufgrund der mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ erzielten höheren katalytischen Aktivitäten wurde diese Verbindung in darauffolgenden Untersuchungen als Cokatalysator verwendet.

Als weitere kationische Verbindung wurde der in Abschnitt 4.3.4 beschriebene Komplex $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) als Katalysator der Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin untersucht. Unter Verwendung von 2.5 mol% des Komplexes **71** wurde ohne Zugabe eines Cokatalysators innerhalb von 6 h ein Umsatz von 34 % erreicht (Eintrag 7 in Tab. 4.3). Verbindung **71** weist damit eine innerhalb der Messgenauigkeit gleich große katalytische Aktivität auf wie der Tripeldeckerkomplex

$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**). Wie in Abschnitt 4.3.4 bereits beschrieben wurde, ist auch Komplex **71** nicht die katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierungsreaktion, sondern ist als Präkatalysator zu betrachten.

Des Weiteren wurden die in Abschnitt 3.3.6 beschriebenen donorfunktionalisierten kationischen Verbindungen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**; $\text{Cp}^{2\text{N}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, $\text{py} = \text{Pyridin}$) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**; $\text{Cp}^{2\text{S}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$) hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität ohne Zugabe eines Cokatalysators untersucht. Beide Verbindungen erwiesen sich jedoch als eher schlechte Katalysatoren der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin. Während bei Verwendung von 5 mol% des thiofunktionalisierten Komplexes **54** nach einer Reaktionszeit von 27 h ein Umsatz von 19 % erreicht wurde, fand mit dem aminofunktionalisierten Komplex **52** innerhalb dieses Zeitraums nahezu keine Umsetzung zum Hydroaminierungsprodukt *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) statt (Einträge 8 und 9 in Tab. 4.3).

Eine mögliche Ursache für die geringe katalytische Aktivität der Komplexe $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**) ist die Anwesenheit der Pyridinliganden in diesen Verbindungen. Um diese Annahme zu unterstützen, wurde ein Hydroaminierungsversuch mit 2.5 mol% des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) unter Zugabe von 5 mol% Pyridin durchgeführt. Wie aus Eintrag 3 in Tab. 4.3 ersichtlich ist, bewirkt die Anwesenheit von zwei Äquivalenten Pyridin bezüglich des Komplexes **11** eine fast vollständige Inhibierung der katalytischen Aktivität von **11**. Dies könnte möglicherweise darauf zurückzuführen sein, dass Pyridin freie Koordinationsstellen am Zinkatom der katalytisch aktiven Spezies besetzt. In Abschnitt 2.3.2 wurde gezeigt, dass die Koordination der Pyridinliganden im Komplex $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1-3$) in Lösung reversibel ist. Dennoch kann Pyridin mit Substratmolekülen in Konkurrenz um freie Koordinationsstellen am Zinkatom treten. Eine andere Erklärungsmöglichkeit für die inhibierende Wirkung von Pyridin könnte in dessen Brønsted-basischen Eigenschaften liegen.

Die Anwesenheit von Pyridin erwies sich als essentiell, um die ausgehend von den donorfunktionalisierten Zinkocenen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) erhaltenen kationischen Spezies isolieren zu können. Da Pyridin jedoch einen inhibierenden Effekt auf die Katalyse der Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin ausübt, wurde eine *in situ* hergestellte Mischung von 5 mol% der Komplexe **34** oder **51** mit einer äquimolaren Menge (5 mol%) des Cokatalysators $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zur Hydroaminierung eingesetzt. Eine Mischung von Komplex $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zeigte eine eher geringe katalytische Aktivität, sodass nach einer

Reaktionszeit von 24.5 h ein Umsatz von nur 34 % zum Hydroaminierungsprodukt *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) erreicht wurde (Eintrag 10 in Tab. 4.3).⁸ Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Aminogruppen der Cp^{2N}-Liganden einen ähnlichen inhibierenden Effekt ausüben wie Pyridin. Zwar ist anhand der NMR-Spektren der Reaktionsmischung zu vermuten, dass die Cp^{2N}-Liganden bei Zugabe von 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen in Form von HCp^{2N} (**35**) eliminiert werden, jedoch können die Aminogruppen von HCp^{2N} (**35**) weiterhin an das Zinkatom koordinieren sowie als Brønsted-Base fungieren.

Im Gegensatz zur geringen katalytischen Aktivität von [ZnCp^{2N}₂] (**34**) weist eine Kombination von 5 mol% des thiofunktionalisierten Zinkocens [ZnCp^{2S}₂] (**51**) mit 5 mol% [H(OEt₂)₂]⁺[BAR^F₄]⁻ eine hohe katalytische Aktivität in der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin auf. So wurde innerhalb von 3.5 h ein Umsatz von 61 % erzielt (Eintrag 11 in Tab. 4.3). Die Aktivität von Komplex **51** ist innerhalb der Messgenauigkeit genauso hoch wie die des Komplexes [ZnCp*₂] (**4**) unter identischen Reaktionsbedingungen (Eintrag 4). Ob die Aktivitäten der Komplexe [ZnCp^{2S}₂] (**51**) und [ZnCp*₂] (**4**) vergleichbar sind, wurde ebenfalls anhand der Hydroaminierungsreaktion von *p*-Fluorphenylacetylen mit *p*-Methoxyanilin überprüft. Unter Einsatz von 5 mol% des Komplexes **51** und 5 mol% [H(OEt₂)₂]⁺[BAR^F₄]⁻ wurde bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C nach einer Reaktionszeit von 3.5 h ein Umsatz von 56 % zum Hydroaminierungsprodukt *N*-(1-(*p*-Fluorphenyl)ethyliden)-*p*-methoxyanilin (**67d**) festgestellt. Die Reaktion mit 5 mol% des Komplexes **4** unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen lieferte nach 3.5 h ebenfalls einen Umsatz von 56 %. Demnach wirkt sich die Anwesenheit der Thiogruppen in Komplex **51** nicht nachteilig auf die katalytische Aktivität der daraus generierten katalytisch aktiven Spezies aus, sodass die Komplexe [ZnCp^{2S}₂] (**51**) und [ZnCp*₂] (**4**) gleiche Aktivitäten in der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion aufweisen. Es ist zu bemerken, dass die Verbindung **4** von Roesky *et al.* als Zinkkomplex mit der bisher höchsten Aktivität in der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion beschrieben wurde.^[9]

⁸ Auch andere in dieser Arbeit beschriebene aminofunktionalisierte Cp-Zinkverbindungen ([ZnEtCp^{2N}] (**42**), [ZnCp*^{2N}Cp^{2N}] (**43**)) führen in Kombination mit einem Cokatalysator ([H(OEt₂)₂]⁺[BAR^F₄]⁻, B(C₆F₅)₃) zu einer vergleichsweise geringen Aktivität in der Hydroaminierungsreaktion.

4.4 Fazit

Der Zink-Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) zeigt eine relativ hohe katalytische Aktivität in der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen- mit Anilinderivaten. Komplex **11** ist nicht die katalytisch aktive Spezies dieser Reaktion, sondern ein Präkatalysator. Vermutlich weist die katalytisch aktive Spezies keine zinkgebundenen Cp^* -Liganden auf. Zu bemerken ist, dass Verbindung **11** ohne die Zugabe eines Cokatalysators in der Hydroaminierungsreaktion eingesetzt werden kann. Dies ist als Hinweis auf eine kationische Verbindung als katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierungsreaktion zu werten. Die Addition von HCp^* an die Dreifachbindung des Phenylacetylens, die als Nebenreaktion beobachtet wird, deutet darauf hin, dass die Hydroaminierungsreaktion über eine Aktivierung der Dreifachbindung des Phenylacetylenderivats durch das Lewis-acide Zinkatom erfolgt.

Auch andere in dieser Arbeit vorgestellte kationische Komplexe (z. B. $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**)) und neutrale Verbindungen in Kombination mit einem Cokatalysator (z. B. $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) / $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$) katalysieren die intermolekulare Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen- mit Anilinderivaten. Das thiofunktionalisierte Zinkocen **51** weist in Anwesenheit von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ eine ebenso hohe Aktivität auf wie $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Komplex **4** wurde in der Literatur als Zinkverbindung mit der höchsten katalytischen Aktivität in intermolekularen Hydroaminierungsreaktionen beschrieben.^[9] Alle untersuchten Zinkverbindungen sind nicht die katalytisch aktiven Spezies der Hydroaminierungsreaktion. In jeder der untersuchten Umsetzungen wurden Hinweise auf eine Eliminierung der Cyclopentadienyl- oder Ethylliganden zu Beginn der Katalysereaktion gefunden. Die Dissoziation der organischen Liganden führt zur Entstehung freier Koordinationsstellen am Zinkzentralatom und einer gesteigerten Elektrophilie der resultierenden Zinkspezies. Daher ist die Anwesenheit von Liganden, die über Zink-Kohlenstoff-Bindungen koordiniert sind, essentiell für eine hohe katalytische Aktivität.

Die Anwesenheit neutraler Donorliganden (z. B. Pyridin) wirkt sich inhibierend auf die katalytische Aktivität von Zinkverbindungen in der Hydroaminierungsreaktion aus. Dies deutet darauf hin, dass eine Steigerung der katalytischen Aktivität wahrscheinlich durch die Erzeugung möglichst „nackter“ Zinkkationen erreicht werden könnte. Somit sollte die Wahl der Liganden des Präkatalysators, des Gegenions und des Lösungsmittels so erfolgen, dass in der Katalysereaktion nur schwache Wechselwirkungen mit dem Zinkatom eintreten und dadurch ein stark elektrophiles Zinkkation vorliegt. Obwohl die in dieser Arbeit beschriebenen kationischen Komplexe nicht die katalytisch aktiven Spezies der Hydroaminierungsreaktion sind, können sie als strukturell definierte Modellverbindungen für Intermediate bei der Erzeugung der katalytisch aktiven Spezies betrachtet werden.

4.5 Experimenteller Teil

4.5.1 Allgemeine Angaben

Arbeitstechnik

Sämtliche Arbeiten wurden, falls nicht anders vermerkt, unter Luft- und Wasserausschluss in einer Inertgasatmosphäre aus Argon durchgeführt. Die Synthesen erfolgten mit Hilfe einer Schlenk-Apparatur oder in einer argongefüllten Glovebox. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch entgast.

Chemikalien

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach in der Literatur veröffentlichten Synthesemethoden hergestellt:

HCp* (1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien)^[17]

[ZnCp*₂] (**4**)^[18]

[H(OEt₂)₂]⁺[BAr^F₄]⁻^[19]

Die übrigen Chemikalien waren kommerziell erhältlich. 1,2-Difluorbenzol wurde von ABCR gekauft, über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert. Diethylzink wurde als 1 M Lösung in *n*-Hexan von Sigma-Aldrich bezogen. B(C₆F₅)₃ (Tris(pentafluorphenyl)boran) wurde von ABCR gekauft und vor der Benutzung im Vakuum sublimiert. Pyridin wurde vor Gebrauch über Natriumhydrid getrocknet, destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert. Die Reagenzien zur Hydroaminierung (2,4,6-Trimethylanilin, Anilin, *p*-Methoxyanilin, *p*-Chloranilin, *p*-Fluoranilin, Phenylacetylen, *p*-Methoxyphenylacetylen, *p*-Chlorphenylacetylen, *p*-Fluorphenylacetylen) wurden von Sigma-Aldrich, ABCR oder Acros Organics gekauft. 2,4,6-Trimethylanilin, Anilin und *p*-Fluoranilin wurden vor der Verwendung über Natriumhydrid getrocknet und destilliert; Phenylacetylen wurde destilliert. Sämtliche Reagenzien zur Hydroaminierung wurden in der Glovebox aufbewahrt; die flüssigen Verbindungen wurden zusätzlich über Molsieb (3 Å) gelagert.

4.5.2 Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an folgenden NMR-Spektrometern gemessen: Bruker Avance 400, Bruker DPX 300, Bruker Avance III 300, Bruker Avance III 500. Die Messung der ^{19}F -NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker DPX 300-, einem Bruker Avance II 300- oder einem Bruker Avance III 500-NMR-Spektrometer. Die NMR-Spektren wurden bei einer Messtemperatur von 298 K aufgenommen. Bei Verwendung von 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel wurde eine mit C_6D_6 als Referenzlösungsmittel befüllte Glaskapillare in das NMR-Rohr gegeben. Die chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren sind auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels mit den angegebenen Referenzwerten kalibriert. Als Referenz für die chemischen Verschiebungen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren diente das ^{13}C -NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels. Für die ^{19}F -NMR-Messungen wurde der externe Standard C_6F_6 ($\delta = -162.9$ ppm) als Referenz verwendet. Für die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen wurden folgende Referenzwerte verwendet:

C_6D_6 : ^1H -NMR: $\delta = 7.15$ ppm ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 128.06$ ppm;
 CDCl_3 : ^1H -NMR: $\delta = 7.26$ ppm (CHCl_3), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 77.16$ ppm.

Die Zuordnung der Signale erfolgte auch mittels ^{13}C -APT- sowie $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC- und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten an Einkristallen an einem Stoe IPDS 2T-Diffraktometer. Weitere Angaben zu den experimentellen Details sind Kap. 6 (Anhang) zu entnehmen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome (SHELXL-97, SHELXL-2013) verfeinert.^[20]

Elementaranalyse

Die Proben wurden unter Inertbedingungen in Silberschiffchen abgefüllt und in einer HEKAtech Euro EA 3000 elemental analyzer-Apparatur verbrannt.

GC-Massenspektrometrie

Die GC-Massenspektren wurden mittels eines Agilent Technologies 6890/5973N GC/MS-Systems aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Trennung erfolgte über eine Kapillarsäule. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (70 eV). Als Detektor wurde ein Quadrupol-Massenanalysator mit Sekundärelektronenvervielfacher genutzt.

LIFDI-TOF-Massenspektrometrie

Die LIFDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Micromass Q-TOF 2-Massenspektrometer mit LIFDI 700-Ionenquelle (Linden CMS) aufgenommen.

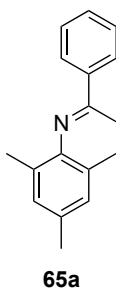
4.5.3 Synthesen

Hydroaminierungsreaktionen mit $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Präkatalysator im NMR-Maßstab

$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 10 mg, 0.007 mmol) wurde in einem NMR-Rohr als Feststoff vorgelegt. Separat davon wurde eine Lösung von jeweils 40 Äquivalenten (0.29 mmol) des Anilinderivats und des Phenylacetylenderivats in 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) hergestellt. Diese Lösung wurde bei RT zum Komplex **11** gegeben und das NMR-Rohr wurde luftdicht verschlossen. Gegebenenfalls wurde das NMR-Rohr in einem Ölbad auf 80 °C erwärmt (siehe Tab. 4.1 in Abschnitt 4.3.2 zur Reaktionstemperatur). Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Die durch ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelten Umsätze zu den Hydroaminierungsprodukten **65a–69d** sind Tab. 4.1 zu entnehmen. Die Umsätze wurden aus den Integralverhältnissen geeigneter Signale des jeweiligen Produkts zu den Signalen der Edukte berechnet. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung unter nicht-inerten Bedingungen mittels GC/EI-Massenspektrometrie vermessen.

Analytische Daten⁹ der Hydroaminierungsprodukte **65a–69d** in den Reaktionslösungen:

N-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**):



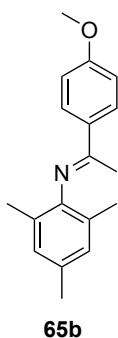
^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 2.10 (s, 3 H; CH_3), 1.83 (s, 6 H; CH_3), 1.82 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 20.1 (s; CH_3), 17.3 (s; CH_3), 16.5 ppm (s, br; CH_3).

GC/EI-MS: m/z 237 $[\text{M}]^+$, 222 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 207 $[\text{M} - 2 \text{CH}_3]^+$.

⁹ In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösungen werden die Signale der Protonen bzw. Kohlenstoffatome der Arylreste sowie des Kohlenstoffatoms der Iminogruppe teilweise durch Resonanzen des Lösungsmittels 1,2-Difluorbenzol überlagert. Zusätzlich ist eine eindeutige Identifizierung der Signale der Hydroaminierungsprodukte durch die Anwesenheit der Resonanzen der teilweise unvollständig umgesetzten Substrate erschwert. Daher sind nur die Signale im aliphatischen Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren angegeben.

N-(1-(*p*-Methoxyphenyl)ethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65b**):

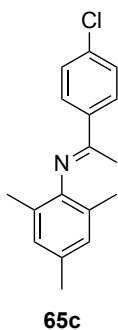


^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 3.56 (s, 3 H; OMe), 2.11 (s, 3 H; CH_3), 1.85 (s, 6 H; CH_3), 1.82 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 54.4 (OMe), 20.1 (CH_3), 17.4 (CH_3), 16.3 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 267 $[\text{M}]^+$, 252 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 237 $[\text{M} - 2 \text{CH}_3]^+$.

N-(1-(*p*-Chlorphenyl)ethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65c**):

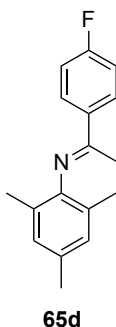


^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 2.10 (s, 3 H; CH_3), 1.82 (s, 6 H; CH_3), 1.79 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 20.1 (s; CH_3), 17.3 (s; CH_3), 16.2 ppm (s, br; CH_3).

GC/EI-MS: m/z 271 $[\text{M}]^+$, 256 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 241 $[\text{M} - 2 \text{CH}_3]^+$, 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

N-(1-(*p*-Fluorphenyl)ethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65d**):



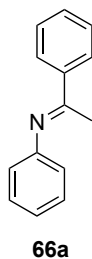
^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 2.11 (s, 3 H; CH_3), 1.83 (s, 6 H; CH_3), 1.81 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 20.1 (s; CH_3), 17.3 (s; CH_3), 16.3 ppm (s, br; CH_3).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -111.9 ppm (s).

GC/EI-MS: m/z 255 $[\text{M}]^+$, 240 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 225 $[\text{M} - 2 \text{CH}_3]^+$.

N-(1-Phenylethyliden)anilin (**66a**):

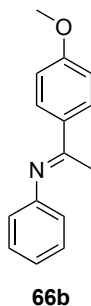


^1H -NMR (500.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 1.95 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 16.4 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 195 $[\text{M}]^+$, 180 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

N-(1-(*p*-Methoxyphenyl)ethyliden)anilin (**66b**):

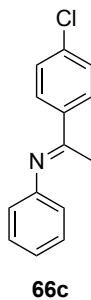


^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 3.54 (s, 3 H; OMe), 1.95 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 54.4 (OMe), 16.1 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 225 $[\text{M}]^+$, 210 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

N-(1-(*p*-Chlorphenyl)ethyliden)anilin (**66c**):

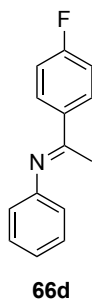


^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 1.92 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 16.1 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 229 $[\text{M}]^+$, 214 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

N-(1-(*p*-Fluorphenyl)ethyliden)anilin (**66d**):



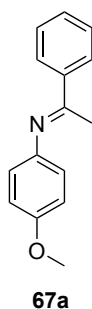
^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 1.92 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 16.1 ppm (CH_3).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -111.5 ppm (m).

GC/EI-MS: m/z 213 $[\text{M}]^+$, 198 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

N-(1-Phenylethyliden)-*p*-methoxyanilin (**67a**):

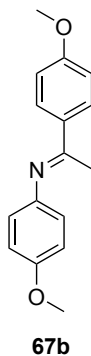


^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 3.52 (s, 3 H; OMe), 2.01 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 54.5 (OMe), 16.3 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 225 $[\text{M}]^+$, 210 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

N-(1-(*p*-Methoxyphenyl)ethyliden)-*p*-methoxyanilin (**67b**):

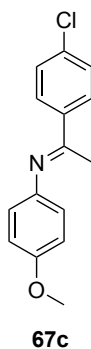


$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 3.54 (s, 3 H; OMe), 3.53 (s, 3 H; OMe), 2.01 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 54.5 (OMe), 54.4 (OMe), 16.0 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 255 $[\text{M}]^+$, 240 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

N-(1-(*p*-Chlorophenyl)ethyliden)-*p*-methoxyanilin (**67c**):

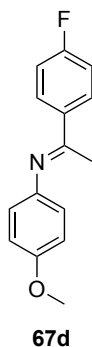


$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 3.53 (s, 3 H; OMe), 1.98 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 54.5 (OMe), 16.0 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 259 $[\text{M}]^+$, 244 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

N-(1-(*p*-Fluorphenyl)ethyliden)-*p*-methoxyanilin (**67d**):



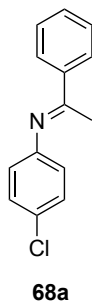
^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 3.53 (s, 3 H; OMe), 1.98 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 54.5 (OMe), 16.1 ppm (CH_3).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -111.9 ppm (m).

GC/EI-MS: m/z 243 $[\text{M}]^+$, 228 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

N-(1-Phenylethyliden)-*p*-chloranilin (**68a**):

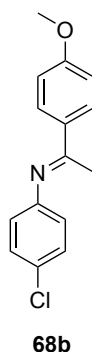


^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 1.94 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 16.3 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 229 $[\text{M}]^+$, 214 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 111 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$.

N-(1-(*p*-Methoxyphenyl)ethyliden)-*p*-chloranilin (**68b**):

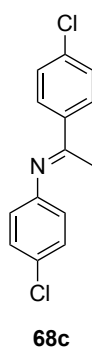


$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 3.55 (s, 3 H; OMe), 1.94 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 54.4 (OMe), 16.0 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 259 $[\text{M}]^+$, 244 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 111 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$.

N-(1-(*p*-Chlorophenyl)ethyliden)-*p*-chloranilin (**68c**):

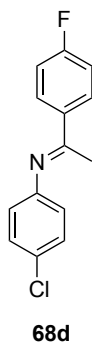


$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 1.92 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 16.1 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 263 $[\text{M}]^+$, 248 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 111 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$.

N-(1-(*p*-Fluorphenyl)ethyliden)-*p*-chloranilin (**68d**):



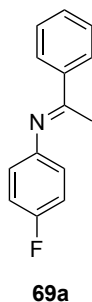
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 1.92$ ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 16.1$ ppm (CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = -111.2$ ppm (s).

GC/EI-MS: m/z 247 $[\text{M}]^+$, 232 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 111 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$.

N-(1-Phenylethyliden)-*p*-fluoranilin (**69a**):



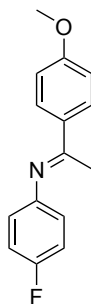
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 1.95$ ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = 16.2$ ppm (CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): $\delta = -122.1$ ppm (s).

GC/EI-MS: m/z 213 $[\text{M}]^+$, 198 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 95 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+$.

N-(1-(*p*-Methoxyphenyl)ethyliden)-*p*-fluoranilin (**69b**):



69b

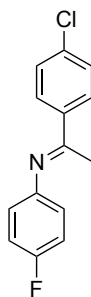
^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 3.55 (s, 3 H; OMe), 1.96 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 54.4 (OMe), 16.0 ppm (CH_3).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -122.5 ppm (s).

GC/EI-MS: m/z 243 $[\text{M}]^+$, 228 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 95 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+$.

N-(1-(*p*-Chlorphenyl)ethyliden)-*p*-fluoranilin (**69c**):



69c

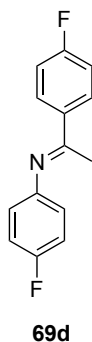
^1H -NMR (500.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 1.93 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 16.0 ppm (CH_3).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -121.8 ppm (s).

GC/EI-MS: m/z 247 $[\text{M}]^+$, 232 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 95 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+$.

N-(1-(*p*-Fluorphenyl)ethyliden)-*p*-fluoranilin (**69d**):

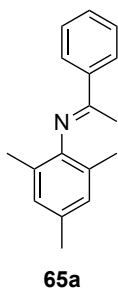


^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 1.94 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 16.0 ppm (CH_3).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = -111.5 (s), -122.0 ppm (s).

GC/EI-MS: m/z 231 $[\text{M}]^+$, 216 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 95 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+$.

Synthese von *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (65a)

[Zn₂Cp*₃]⁺[BAr^F₄]⁻ (**11**; 100 mg, 0.07 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (2 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei RT eine Lösung von 2,4,6-Trimethylanilin (401 µL, 2.86 mmol) und Phenylacetylen (314 µL, 2.86 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (3 mL) gegeben. Die resultierende gelbe Reaktionslösung wurde 24 h bei RT gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das erhaltene Öl säulenchromatografisch (Eluent: Petrolether/Ethylacetat 4:1 + 2 % Triethylamin) aufgereinigt. Die Aufarbeitung erfolgte unter nicht-inerten Bedingungen. Das Produkt **65a** wurde in Form eines gelben Öls erhalten. Ausbeute: 618 mg, 91 %.

NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **65a**:

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.03 (m, 2 H; ArH), 7.48 (m, 3 H; ArH), 6.88 (s, br, 2 H; ArH), 2.29 (s, 3 H; CH₃), 2.08 (s, 3 H; CH₃), 2.00 ppm (s, 6 H; CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 164.7 (NCCH₃), 147.4 (C_{Ar}), 139.6 (C_{Ar}), 131.8 (C_{Ar}), 130.5 (C_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}), 125.6 (C_{Ar}), 20.9 (CH₃), 18.1 (CH₃), 16.9 ppm (CH₃).

Synthese von *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (65a) unter wiederholter Zugabe der Substrate

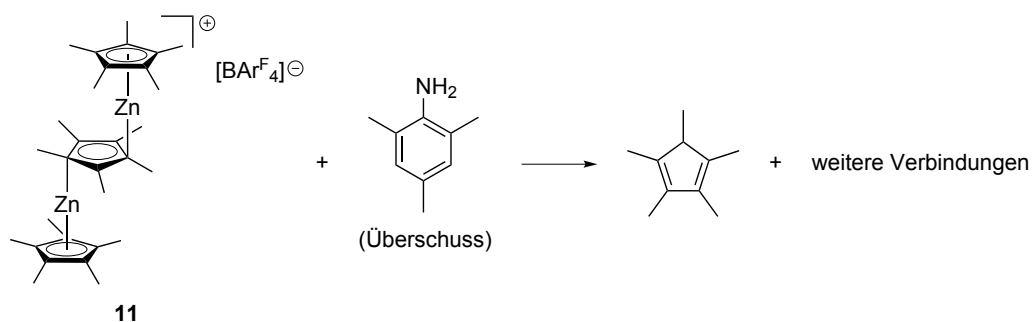
[Zn₂Cp*₃]⁺[BAr^F₄]⁻ (**11**; 100 mg, 0.07 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (3 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei RT eine Lösung von 2,4,6-Trimethylanilin (401 µL, 2.86 mmol) und Phenylacetylen (314 µL, 2.86 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (4 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei RT gerührt und im zeitlichen Verlauf wurden Proben von wenigen Mikrolitern entnommen, die mittels GC/EI-Massenspektrometrie untersucht wurden. Sobald die Substrate 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen mittels GC/EI-MS nicht mehr oder nur noch in Spuren nachweisbar waren, wurde erneut eine Mischung von 2,4,6-Trimethylanilin (401 µL, 2.86 mmol) und Phenylacetylen (314 µL, 2.86 mmol) zur Reaktionslösung gegeben. Die Zugabe von 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen (jeweils in den oben genannten Mengen) wurde bei erfolgtem Substratverbrauch noch

viermal wiederholt; insgesamt wurden jeweils 17.2 mmol beider Reagenzien eingesetzt. Ein vollständiger Verbrauch der Substrate war jeweils nach ca. 1–2 d eingetreten. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 12 d wurde die Reaktionsmischung unter nicht-inerten Bedingungen aufgearbeitet. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatografie (Eluent: Pentan/Ethylacetat 8:1 + 2 % Triethylamin), wobei Verbindung **65a** in Form eines gelben Öls erhalten wurde. Ausbeute: 3.53 g, 87 %.

Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der durch $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) katalysierten Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin

Eine Lösung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 20 mg, 0.014 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) wurde bei RT mit 2,4,6-Trimethylanilin (80 μL , 0.57 mmol) versetzt. Die resultierende Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Phenylacetylen (63 μL , 0.57 mmol) zugegeben und die Lösung in ein NMR-Rohr überführt. Der Reaktionsverlauf wurde durch Messung von ^1H -NMR-Spektren im zeitlichen Abstand von 30 min verfolgt. Die Bestimmung der Umsätze erfolgte durch Integration geeigneter Signale der Edukte und des Produkts *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) in den ^1H -NMR-Spektren, wobei das Signal der *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions als interner Standard diente.

Isolierung des Produkts der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit 2,4,6-Trimethylanilin und anschließender Hydroaminierungsversuch

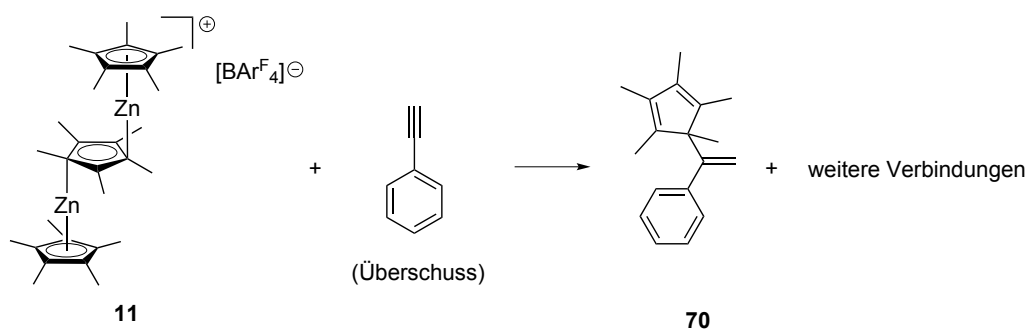


$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 400 mg, 0.29 mmol) wurde in 1,2-Difluorbenzol (4 mL) gelöst und diese Lösung wurde bei RT unter Rühren mit 2,4,6-Trimethylanilin (160 μL , 1.14 mmol) versetzt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von gelb nach orange. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der resultierende ölige Rückstand wurde bei -70°C mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen und danach im Vakuum getrocknet. Dabei wurden 306 mg eines beigen Feststoffs erhalten. Die Identität des Produkts bzw. der Produkte, abgesehen

von HCp^* , konnte nicht ermittelt werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wiesen die Signale des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions sowie von HCp^* auf. Außerdem war im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums eine Vielzahl nicht identifizierbarer, teils breiter Signale vorhanden.

Ausgehend von dieser Produktmischung wurde folgender Versuch zur Hydroaminierung durchgeführt: 50 mg des wie beschrieben hergestellten Feststoffs wurden in einem NMR-Rohr bei RT mit einer Lösung von 2,4,6-Trimethylanilin (70 μL , 0.50 mmol) und Phenylacetylen (55 μL , 0.50 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 d bei RT waren in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsmischung keine Signale von Phenylacetylen detektierbar, während die Verbindungen *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) und 2,4,6-Trimethylanilin im Stoffmengenverhältnis von ca. 1:0.4 vorlagen.

Isolierung des Produkts der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Phenylacetylen und anschließender Hydroaminierungsversuch



$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 758 mg, 0.54 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (6 mL) gelöst und diese Lösung wurde unter Rühren mit Phenylacetylen (238 μL , 2.17 mmol) versetzt. Dabei färbte sich die zuvor gelbe Lösung sofort dunkelbraun und durchlief in den darauffolgenden Minuten einen Farbwechsel nach orange. Nachdem 1 h bei RT gerührt worden war, wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (10 mL + 2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum gefriergetrocknet. Danach wurde nochmals mit *n*-Hexan (4 x 5 mL) gewaschen und gefriergetrocknet, wobei 318 mg eines dunkelbeigen Feststoffs erhalten wurden. Die Identität des Produkts bzw. der Produkte, abgesehen von $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**), konnte nicht aufgeklärt werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigten die Signale des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions und von $(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$ (**70**). Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums war eine Vielzahl nicht zugeordneter und teils verbreiteter Signale vorhanden.

Ausgehend von dieser Produktmischung wurde folgender Versuch zur Hydroaminierung durchgeführt: 50 mg des wie beschrieben hergestellten Feststoffs wurden in einem NMR-Rohr in 1,2-Difluorbenzol (0.6 mL) gelöst. Zu dieser bräunlichen Lösung wurden bei RT 2,4,6-Trimethylanilin (28 μ L, 0.20 mmol) und Phenylacetylen (22 μ L, 0.20 mmol) gegeben, wobei ein Farbumschlag nach gelb erfolgte. Nach einer Reaktionszeit von 3 d bei RT war in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ein quantitativer Umsatz zu der Verbindung *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) erkennbar.

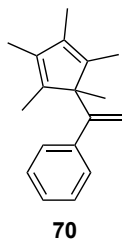
Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Phenylacetylen im NMR-Maßstab

Eine Mischung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 20 mg, 0.06 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (30 mg, 0.03 mmol) wurde bei RT mit 1,2-Difluorbenzol (0.6 mL) versetzt. Zu dieser Lösung wurde bei RT Phenylacetylen (13 μ L, 0.12 mmol) gegeben, wobei sich die Gelbfärbung der Lösung aufhellte. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigten neben den Signalen von Diethylether und des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions die Signale von HCp^* und 1-(Pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)-1-phenylethen ($(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$; **70**). HCp^* und Verbindung **70** lagen in einem Stoffmengenverhältnis von ca. 2:1 vor.

^1H -NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **70** in der Reaktionsmischung:

^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 5.18 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz, 1 H; CH_aH_b), 5.06 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz, 1 H; CH_aH_b), 1.57 (s, 6 H; CH_3), 1.51 (s, 6 H; CH_3), 1.04 ppm (s, 3 H; CH_3). Die Signale der Protonen am Phenylring sind durch Lösungsmittelresonanzen überlagert und können daher nicht angegeben werden.

Synthese von 1-(Pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)-1-phenylethen ($(\text{Ph})(\text{Cp}^*)\text{CCH}_2$; **70**)



$[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; 300 mg, 0.21 mmol) wurde in 1,2-Difluorbenzol (3 mL) gelöst und zu der gelben Lösung wurde bei RT Phenylacetylen (94 μ L, 0.86 mmol) gegeben. Dabei trat sofort eine dunkelbraune Färbung der Reaktionsmischung auf, die sich innerhalb weniger Minuten nach orange änderte. Die Lösung wurde 2 h bei RT gerührt. Danach

wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei ein öliger oranger Rückstand erhalten wurde. Die anschließende säulenchromatografische Reinigung (Eluent: Petrolether + 1 % Ethylacetat) erfolgte unter nicht-inerten Bedingungen. Das resultierende farblose Öl enthielt laut ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen Verbindung **70** als Hauptprodukt. Im ^1H -NMR-Spektrum waren zusätzlich die Signale einer Vielzahl nicht identifizierter Verunreinigungen vorhanden; die einzelnen Signale waren von geringer Intensität.

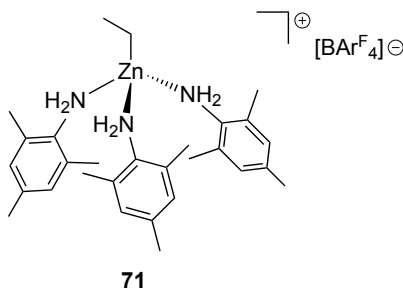
Analytische Daten von Verbindung **70**:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.10–7.01 (m, 5 H; ArH), 5.26 (m, 2 H; CH_aH_b), 1.72 (s, 6 H; CH_3), 1.60 (s, 6 H; CH_3), 1.18 ppm (s, 3 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 152.6 (C), 142.9 (C), 140.8 (C), 135.9 (C), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 115.6 (CH_2), 62.1 (C), 20.6 (CH_3), 11.2 (CH_3), 10.5 ppm (CH_3).

GC/EI-MS: m/z 238 $[\text{M}]^+$, 223 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 208 $[\text{M} - 2 \text{CH}_3]^+$, 193 $[\text{M} - 3 \text{CH}_3]^+$, 103 $[\text{M} - \text{Cp}^*]^+$.

Synthese von $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**)



2,4,6-Trimethylanilin (832 μL , 5.93 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (10 mL) gelöst und diese Lösung wurde mit einer Lösung von ZnEt_2 in *n*-Hexan (1 M, 3.0 mL, 3.0 mmol) versetzt. Anschließend wurde $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (2.00 g, 1.98 mmol) als Feststoff zugegeben, wobei eine Gasentwicklung auftrat. Die resultierende hellgelbe Reaktionslösung wurde 15 min bei RT gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (4 x 10 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde Komplex **71** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Ausbeute: 2.49 g, 92 %.

Analytische Daten von Verbindung **71**:

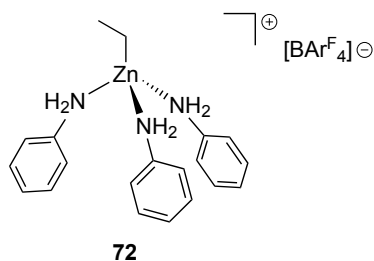
^1H -NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C_6D_6 -Kap.): δ = 8.10 (m, br, 8 H; *o*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 7.45 (m, br, 4 H; *p*-H, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 6.63 (s, 6 H; 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$), 3.76 (s, br, 6 H; NH_2),

2.00 (s, 9 H; *p*-CH₃, 2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂), 1.82 (s, 18 H; *o*-CH₃, 2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂), 0.92 (t, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 0.11 ppm (q, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2 H; CH₂CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C₆D₆-Kap.): δ = 162.5 (q, ¹*J*(C,¹¹B) = 50 Hz; *i*-C, BAr^F₄⁻), 135.6 (s; C_{Ar}, 2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂), 135.1 (s; *o*-C, BAr^F₄⁻), 133.1 (s; C_{Ar}, 2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂), 130.6 (s; C_{Ar}, 2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂), 129.7 (q, br, ²*J*(C,F) = 32 Hz; *m*-C, BAr^F₄⁻), 126.1 (s; C_{Ar}, 2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂), 124.9 (q, ¹*J*(C,F) = 272 Hz; CF₃, BAr^F₄⁻), 117.6 (m; *p*-C, BAr^F₄⁻), 19.5 (s; *p*-CH₃, 2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂), 16.3 (s; *o*-CH₃, 2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂), 11.4 (s; CH₂CH₃), 1.5 ppm (s; CH₂CH₃).

Elementaranalyse gef. (ber. für C₆₁H₅₆N₃BF₂₄Zn): C, 53.90 (53.74); H, 4.04 (4.14); N, 2.63 (3.08).

LIFDI-TOF-MS (1,2-Difluorbenzol): *m/z* 363 [ZnEt{2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂}₂]⁺, 228 [ZnEt{2,4,6-Me₃C₆H₂NH₂}]⁺.

Synthese von [ZnEt{C₆H₅NH₂}₃]⁺[BAr^F₄]⁻ (**72**)



Anilin (135 μL, 1.48 mmol) wurde bei RT in 1,2-Difluorbenzol (5 mL) gelöst und diese Lösung wurde mit einer Lösung von ZnEt₂ in *n*-Hexan (1 M, 0.74 mL, 0.74 mmol) versetzt. Danach wurde [H(OEt₂)₂]⁺[BAr^F₄]⁻ (500 mg, 0.49 mmol) als Feststoff zugegeben, wobei eine Gasentwicklung auftrat. Die resultierende hellgelbe Lösung wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (10 mL + 2 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde Verbindung **72** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Ausbeute: 535 mg, 88 %. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von Komplex **72** in 1,2-Difluorbenzol bei -30 °C erhalten.

Analytische Daten von Verbindung **72**:

¹H-NMR (400.1 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C₆D₆-Kap.): δ = 8.09 (m, br, 8 H; *o*-H, BAr^F₄⁻), 7.45 (m, br, 4 H; *p*-H, BAr^F₄⁻), 7.14 (m, br, 6 H; ArH, C₆H₅NH₂), 6.96 (m, br, 3 H; ArH, C₆H₅NH₂), 6.62 (m, br, 6 H; ArH, C₆H₅NH₂), 4.05 (s, br, 6 H; NH₂), 1.09 (t, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 0.26 ppm (q, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 2 H; CH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, 1,2-Difluorbenzol, C₆D₆-Kap.): δ = 162.5 (q, ¹*J*(C,¹¹B) =

50 Hz; *i*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 138.8 (s; C_{Ar} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), 135.1 (s; *o*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 130.7 (s; C_{Ar} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), 129.7 (q, br, $^2J(\text{C},\text{F}) = 32$ Hz; *m*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 125.7 (s; C_{Ar} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), 124.9 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 272$ Hz; CF_3 , $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 119.0 (s; C_{Ar} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), 117.6 (m; *p*-C, $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 11.9 (s; CH_2CH_3), -2.5 ppm (s; CH_2CH_3).

Reaktion von $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) mit Phenylacetylen im NMR-Maßstab

$[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**; 100 mg, 0.07 mmol) wurde im NMR-Rohr in 1,2-Difluorbenzol (0.6 mL) gelöst und bei RT mit Phenylacetylen (8 μL , 0.07 mmol) versetzt, wobei eine hellgelbe Lösung entstand. Das nach einer Reaktionszeit von 22 h gemessene ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die Bildung von Ethan. Die Signale der Ethylgruppe von Komplex **71** waren nicht mehr erkennbar. Zusätzlich waren die Resonanzen des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions und von (koordiniertem) 2,4,6-Trimethylanilin sowie einige kleinere, stark verbreiterte Signale im Bereich von $\delta = 2.2$ bis 0 ppm vorhanden.

Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Einsatz verschiedener Präkatalysatoren im NMR-Maßstab

Die jeweils eingesetzten Reagenzien und ihre Stoffmengen sind Tab. 4.3 (Abschnitt 4.3.5) zu entnehmen. Der jeweilige Zinkkomplex wurde in einem NMR-Rohr als Feststoff vorgelegt. Gegebenenfalls wurde der Cokatalysator $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Feststoff hinzugefügt. Separat davon wurde eine Lösung von 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen im Stoffmengenverhältnis von 1:1 in 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) hergestellt. Falls angegeben, wurde Pyridin zu dieser Lösung gegeben. Die Lösung wurde bei RT zum Zinkkomplex bzw. zu der Mischung von Zinkkomplex und Cokatalysator gegeben und das NMR-Rohr wurde luftdicht verschlossen. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die anhand der ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen aus den Integralverhältnissen von Produkt- zu Eduktsignalen ermittelten Umsätze zum Hydroaminierungsprodukt *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) sind in Tab. 4.3 aufgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Identität von Verbindung **65a** mittels GC/EI-Massenspektrometrie unter nicht-inerten Bedingungen verifiziert.

Hydroaminierungsreaktion von *p*-Fluorphenylacetylen mit *p*-Methoxyanilin katalysiert durch eine Kombination von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}\}_2]$ (51**) oder $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$**

Der Zinkkomplex $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}\}_2]$ (**51**; 10 mg, 0.022 mmol) oder $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**; 7 mg, 0.022 mmol) wurde in einem NMR-Rohr vorgelegt. $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (22 mg, 0.022 mmol) wurde als Feststoff zugegeben. Eine separat davon hergestellte Lösung von *p*-Methoxyanilin (54 mg, 0.44 mmol) und *p*-Fluorphenylacetylen (53 mg, 0.44 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (0.5 mL) wurde bei RT zugegeben und das NMR-Rohr wurde luftdicht verschlossen. Die Reaktionslösung im NMR-Rohr wurde im Ölbad auf 80 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die durch Integration der Signale in den ^1H -NMR-Spektren bestimmten Umsätze zum Hydroaminierungsprodukt *N*-(1-(*p*-Fluorphenyl)ethyliden)-*p*-methoxyanilin (**67d**) sind unten aufgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Identität von Verbindung **67d** mittels GC/EI-Massenspektrometrie überprüft.

Umsatz zu Verbindung **67d** unter Einsatz von $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}\}_2]$ (**51**) als Präkatalysator (Reaktionszeiten in Klammern):

56% (3.5 h), 83 % (23.5 h; *p*-Fluorphenylacetylen war vollständig verbraucht; der Umsatz bezieht sich auf den Verbrauch von *p*-Methoxyanilin).

Umsatz zu Verbindung **67d** unter Einsatz von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) als Präkatalysator (Reaktionszeiten in Klammern):

56% (3.5 h), 78 % (23.5 h; *p*-Fluorphenylacetylen war vollständig verbraucht; der Umsatz bezieht sich auf den Verbrauch von *p*-Methoxyanilin).

4.6 Literatur

- [1] (a) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675–703; (b) T. E. Müller, K. C. Hultzs, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795–3892.
- [2] J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, California, **2010**.
- [3] (a) T. E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A.-K. Pleier, E. Walter, Y.-K. Yan, *Organometallics* **2000**, 19, 170–183; (b) V. Neff, T. E. Müller, J. A. Lercher, *Chem. Commun.* **2002**, 906–907; (c) K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, 1, 333–338; (d) A. Pews-Davtyan, M. Beller, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2152–2154; (e) G.-Q. Liu, Y.-M. Li, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 7168–7170.
- [4] (a) G. V. Shanbhag, S. B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 223–228; (b) G. V. Shanbhag, S. M. Kumbhar, T. Joseph, S. B. Halligudi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 141–143.
- [5] (a) A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7972–7976, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7794–7798; (b) M. Dochnahl, J.-W. Pissarek, S. Blechert, K. Löhnwitz, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 3405–3407; (c) M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, S. R. Schulz, S. Schön, N. Meyer, P. W. Roesky, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6654–6666; (d) J. Jenter, A. Lühl, P. W. Roesky, S. Blechert, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 406–418.
- [6] M. Biyikal, K. Löhnwitz, N. Meyer, M. Dochnahl, P. W. Roesky, S. Blechert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1070–1081.
- [7] (a) A. Mukherjee, T. K. Sen, P. K. Ghorai, P. P. Samuel, C. Schulzke, S. K. Mandal, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10530–10545; (b) A. Mukherjee, T. K. Sen, P. K. Ghorai, S. K. Mandal, *Organometallics* **2013**, 32, 7213–7224.
- [8] J.-W. Pissarek, D. Schlesiger, P. W. Roesky, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2081–2085.
- [9] A. Lühl, L. Hartenstein, S. Blechert, P. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, 31, 7109–7116.
- [10] R. J. Wehmschulte, L. Wojtas, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11300–11302.
- [11] A. Lühl, H. P. Nayek, S. Blechert, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8280–8282.
- [12] S. P. Sarish, D. Schaffner, Y. Sun, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9672–9674.
- [13] T. Hosokawa, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4924–4931.
- [14] D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, 20, 3772–3776.
- [15] (a) M. Haufe, R. D. Köhn, R. Weimann, G. Seifert, D. Zeigan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 121–129; (b) M. Haufe, R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, A. C. Filippou, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 263–266.

- [16] D. E. Frantz, R. Fässler, C. S. Tomooka, E. M. Carreira, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 373–381.
- [17] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 42, *Org. Synth.* **1993**, *Coll. Vol.* 8, 505.
- [18] R. Blom, J. Boersma, P. H. M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand. A* **1986**, *40*, 113–120.
- [19] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [20] (a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**; (b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**; (c) G. M. Sheldrick, SHELXL-2013, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **2013**.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Synthese und Charakterisierung Lewis-acider Zinkverbindungen. Diese sind als potentielle Katalysatoren Lewis-Säure-katalysierter Reaktionen von großem Interesse. Der Fokus liegt dabei insbesondere auf der Darstellung strukturell definierter kationischer Cyclopentadienyl-Zinkkomplexe und ihrer Anwendung als Katalysatoren der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion.

In einer dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit wurde über die Synthese des kationischen Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**; $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^- = [\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}_4]^-$) berichtet. In der vorliegenden Arbeit wurde die strukturelle Charakterisierung des Komplexes **11** ergänzt und es wurden umfassende Reaktivitätsstudien an Verbindung **11** durchgeführt. Der Tripeldeckerkomplex **11** wurde durch Protonierung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur dargestellt (Abb. 5.1). Wie eine Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte, weist das $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kation in Verbindung **11** eine *Slipped*-Tripeldeckerstruktur auf, in der jedes Zinkatom durch einen η^5 -gebundenen terminalen sowie einen η^1 -gebundenen verbrückenden Cp^* -Liganden koordiniert wird.

Des Weiteren wurde der kationische Komplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**) synthetisiert, der sich von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) nur durch ein anderes Borat-Gegenion unterscheidet. Verbindung **11a** wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten (Abb. 5.2). Zum einen wurde Komplex **11a** analog zur Synthese von **11** durch Protonierung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ dargestellt. Zum anderen führt die Umsetzung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ebenfalls zur Bildung von Verbindung **11a**.

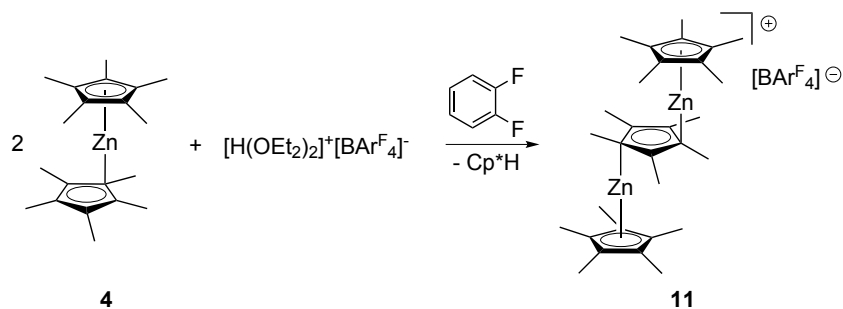


Abbildung 5.1: Synthese des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**).

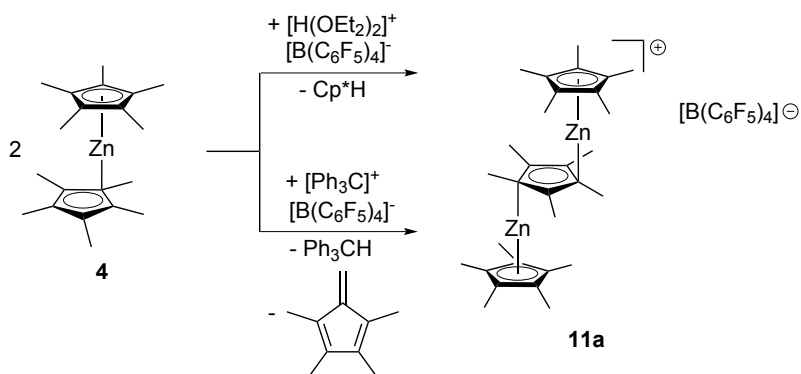


Abbildung 5.2: Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**11a**); Lösungsmittel: 1,2-Difluorbenzol.

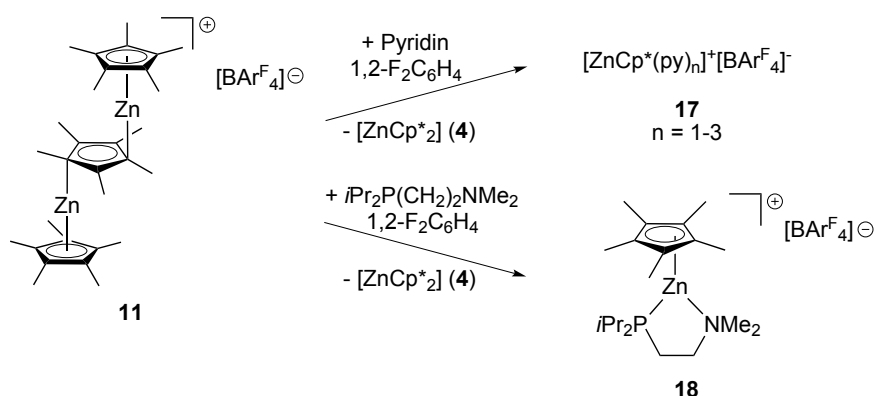


Abbildung 5.3: Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**11**) mit neutralen Ligandvorläufern.

Mit dem Ziel der Synthese kationischer Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BARF}_4]^-$ (L = Neutralligand) wurde $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**11**) mit verschiedenen neutralen Ligandvorläufern umgesetzt. Die Reaktion von Komplex **11** mit einem Überschuss Pyridin führt zur Bildung der kationischen Verbindung $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**17**; py = Pyridin, $n = 1-3$) sowie von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) (Abb. 5.3). Verbindung **17** unterliegt in Lösung einer Gleichgewichtsreaktion, in der ein schneller Austausch der Pyridinliganden mit nichtkoordiniertem Pyridin erfolgt. Im Gegensatz zur Synthese des Adduktkomplexes **17** konnte durch Umsetzung von Komplex **11** mit Thioanisol kein Zinkkomplex mit Thioanionliganden isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung lieferten jedoch Hinweise auf eine labile Koordination des Thioanisols.

Um eine stabilere Koordination der Donorliganden an das Zinkatom zu erzielen, wurden Chelatliganden eingesetzt. Die Reaktionen von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**11**) mit den neutralen Ligandvorläufern $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$ (Cy = Cyclohexyl), $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$ und N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (tmeda) führen zur Bildung der Komplexe $[\text{ZnCp}^*\text{L}]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**18**: $\text{L} = i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, **19**: $\text{L} = \text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$, **20**: $\text{L} = \text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$, **21**: $\text{L} = \text{tmeda}$). Dies ist in Abb. 5.3 am Beispiel der Synthese von $[\text{ZnCp}^*\{i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**18**) dargestellt. Anhand einer Röntgenkristallstrukturanalyse

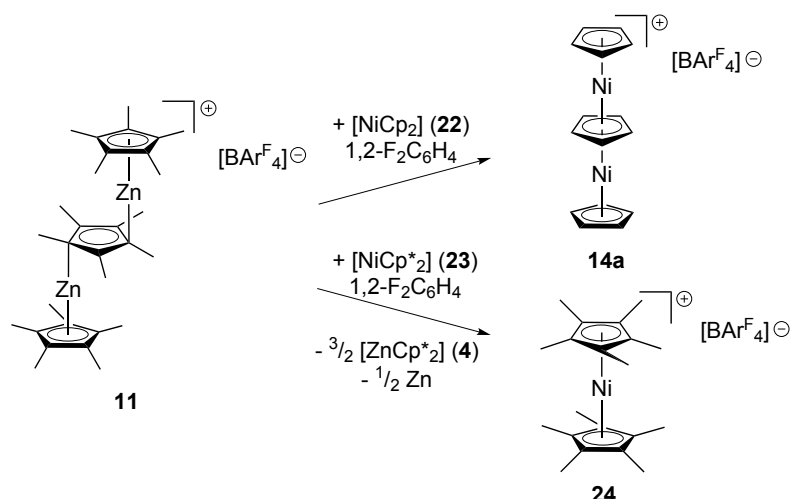


Abbildung 5.4: Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**11**) mit $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) oder $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**).

von Komplex **18** konnte gezeigt werden, dass die Koordinationssphäre des Zinkatoms einen unsymmetrisch (η^2/η^3) koordinierten Cp^* -Liganden und einen bidentaten $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ -Liganden umfasst. Die Umsetzung des Tripeldeckerkomplexes **11** mit Neutralliganden eröffnet somit den Zugang zu neuen kationischen Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BARF}_4]^-$.

Weitere Erkenntnisse zur Reaktivität von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**11**) wurden durch Umsetzung von Komplex **11** mit den Nickelocen $[\text{NiCp}_2]$ (**22**) und $[\text{NiCp}^*_2]$ (**23**) erlangt. Die Reaktion von **11** mit dem unsubstituierten Nickelocen **22** führt zur Bildung des literaturbekannten Nickel-Tripeldeckerkomplexes $[\text{Ni}_2\text{Cp}_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**14a**) (Abb. 5.4). Der Zink-Tripeldeckerkomplex **11** reagiert in dieser Umsetzung als Elektrophil, indem die Abstraktion eines Cp -Liganden der Verbindung **22** durch das $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+$ -Kation erfolgt. Im Gegensatz dazu reagiert **11** mit dem decamethylsubstituierten Nickelocen **23** unter Bildung des kationischen Nickel(III)-Komplexes $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**24**). Diese Reaktion verläuft als Redoxreaktion, in der Komplex **11** als Oxidationsmittel fungiert, was zur Bildung von elementarem Zink führt.

Die Umsetzungen von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**11**) mit Catecholboran oder Triphenylsilan verlaufen unter Spaltung der Bor-Wasserstoff- bzw. Silizium-Wasserstoff-Bindung. In beiden Fällen treten jedoch unselektive Folgereaktionen auf, die zur Zersetzung des $[\text{BARF}_4]^-$ -Anions führen. Vermutlich werden durch Abstraktion des hydridischen Wasserstoffatoms des Catecholborans bzw. Triphenylsilans durch Komplex **11** hochreaktive kationische Verbindungen gebildet, die mit dem $[\text{BARF}_4]^-$ -Gegenion reagieren.

Aus den Reaktivitätsuntersuchungen an $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BARF}_4]^-$ (**11**) ist zu schließen, dass Komplex **11** als Quelle des $\{\text{ZnCp}^*\}^+$ -Kations reagiert. So wird durch Umsetzung von **11** mit verschiedenen Neutralliganden (L) der Zugang zu neuen Komplexen der

allgemeinen Formel $[\text{ZnCp}^*\text{L}_n]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ eröffnet. Des Weiteren kann Komplex **11** sowohl als Elektrophil als auch als Oxidationsmittel reagieren.

Neben Komplexen des Cp^* -Liganden wurden Zinkkomplexe donorfunktionalisierter Cyclopentadienylliganden synthetisiert, in denen eine Donorfunktion über eine Spacergruppe kovalent an den Cp-Ring gebunden ist. Donorfunktionalisierte Cp-Liganden sind in der Lage, sowohl über den Cp-Ring als auch über die Donorgruppe an ein Metallatom zu koordinieren. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Synthese kationischer Zinkverbindungen von Interesse, da in diesen eine intramolekulare Stabilisierung durch die Donorgruppe erfolgen kann.

Zunächst wurde die Synthese neutraler Zinkkomplexe donorfunktionalisierter Cp-Liganden untersucht. Die Darstellung der aminofunktionalisierten Zinkocene $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**; $\text{Cp}^{2\text{N}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$) und $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**; $\text{Cp}^{3\text{N}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$), die sich hinsichtlich der Länge der Spacereinheit des Cp-Liganden unterscheiden, erfolgte durch Salzmetathesereaktionen (Abb. 5.5). Die Verbindungen **34** und **46** sind die ersten bekannten Zinkkomplexe mit zwei donorfunktionalisierten Cp-Liganden, die an ein einziges Zinkzentralatom gebunden sind. Wie mittels Röntgenkristallstrukturanalyse gezeigt wurde, weisen die Festkörperstrukturen der Komplexe **34** und **46** deutliche Unterschiede zueinander auf. Während in **34** beide Aminogruppen an das Zinkatom koordinieren, ist in Verbindung **46** nur eine der beiden Aminogruppen an das Zinkatom gebunden. Dies ist auf den größeren sterischen Anspruch des $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden zurückzuführen und verdeutlicht, dass aminofunktionalisierte Cp-Liganden als hemilabile Liganden an Zinkzentren koordinieren können.

Ausgehend von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) und $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) sind weitere Zinkkomplexe mit $\text{Cp}^{2\text{N}}$ - bzw. $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden zugänglich. Die Reaktionen der Verbindungen **34** und **46** zu verschiedenen Neutralkomplexen sind in Abb. 5.5 zusammengefasst. Die Umsetzungen von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) oder $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**; *in situ* hergestellt) mit ZnEt_2 oder $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) liefern die heteroleptischen Komplexe $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**), $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**), $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**) und $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**) (Abb. 5.5). Komplex **48** liegt in Lösung als Mischung mit den homoleptischen Verbindungen $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) und $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) vor. Mittels DFT-Rechnungen wurde bestätigt, dass die Bildung der Verbindungen **42**, **43** und **47** ausgehend von den entsprechenden homoleptischen Verbindungen thermodynamisch begünstigt ist, während dies auf Komplex **48** nicht zutrifft. Diese Beobachtung lässt sich vermutlich auf elektronische und sterische Ursachen zurückführen.

In der Reaktion von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) mit Zinkchlorid wurde der dinukleare Komplex $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}_2]$ (**44**) erhalten (Abb. 5.5). Dieser erwies sich als isolierbar und stabil im Vakuum. Dagegen werden die THF-Liganden der dinuklearen Verbindung $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})_2]$ (**45**), die durch Umsetzung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) mit ZnCl_2 in THF entsteht,

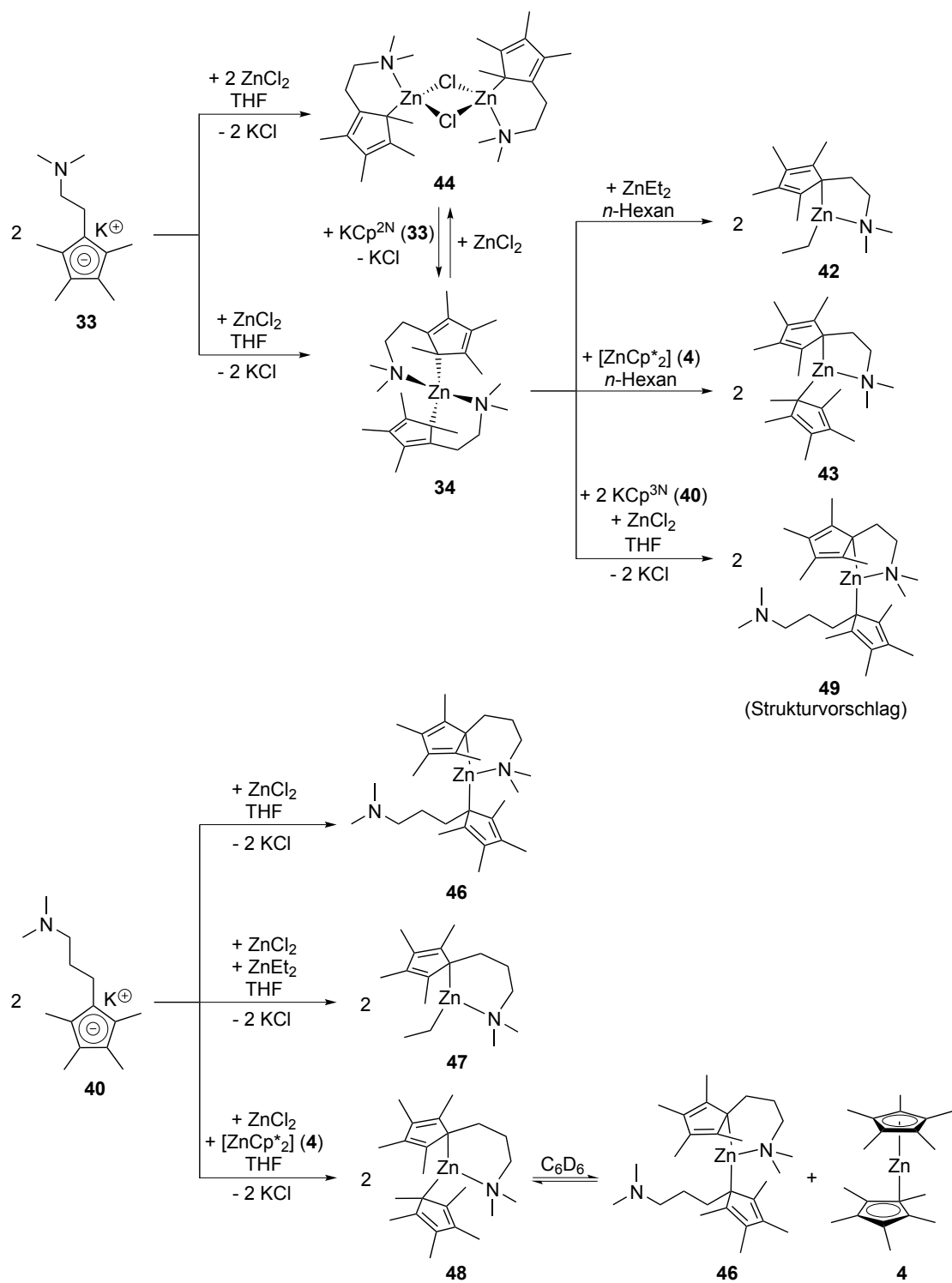


Abbildung 5.5: Neutrale Zinkkomplexe der aminofunktionalisierten $\text{Cp}^{2\text{N}}$ - und $\text{Cp}^{3\text{N}}$ -Liganden.

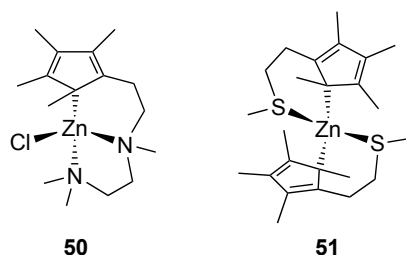


Abbildung 5.6: Donorfunktionalisierte Cp-Zinkkomplexe $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**).

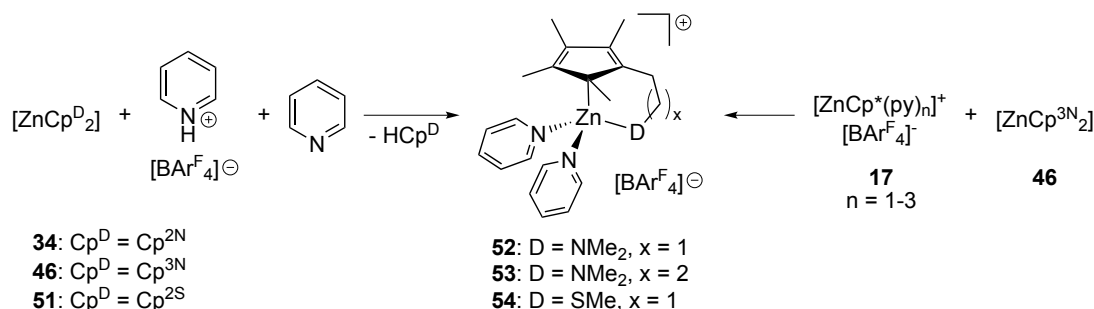


Abbildung 5.7: Kationische Zinkkomplexe donorfunktionalisierter Cp-Liganden; Lösungsmittel: 1,2-Difluorbenzol.

im Vakuum entfernt. Daher ist anzunehmen, dass die bidentate Anbindung des $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden die Stabilität von Verbindung **44** erhöht. Des Weiteren wurde der Komplex $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**49**) synthetisiert, der sowohl über einen $\text{Cp}^{3\text{N}}$ - als auch über einen $\text{Cp}^{2\text{N}}$ -Liganden verfügt (Abb. 5.5).

Darüber hinaus wurde ein Zinkkomplex des Cp^{tmeda} -Liganden ($\text{Cp}^{\text{tmeda}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$), welcher über zwei Aminogruppen in der Seitenkette verfügt, dargestellt. Im Chloridokomplex $[\text{ZnClCp}^{\text{tmeda}}]$ (**50**) ist der Cp^{tmeda} -Ligand als tridentater Ligand an das Zinkatom koordiniert (Abb. 5.6). Dies bedingt die im Unterschied zur dinuklearen Struktur von $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}_2]$ (**44**) mononukleare Struktur von Komplex **50** im Festkörper. Unter Verwendung des thiofunktionalisierten $\text{Cp}^{2\text{S}}$ -Liganden ($\text{Cp}^{2\text{S}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$) wurde das Zinkocen $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) synthetisiert (Abb. 5.6). Komplex **51** ist dem aminofunktionalisierten Zinkocen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) sehr ähnlich. In der Struktur von Verbindung **51** im Festkörper sind beide Schwefelatome an das Zinkatom koordiniert.

Die Darstellung strukturell definierter kationischer Zinkverbindungen ausgehend von den synthetisierten Neutralkomplexen donorfunktionalisierter Cp-Liganden erwies sich als schwierig. Es zeigte sich, dass zur Synthese kationischer Verbindungen die Anwesenheit eines zusätzlichen Neutralliganden (Pyridin) erforderlich war. Die Verbindungen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**), $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**53**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**) wurden durch Umsetzung von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**), $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) bzw. $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+ [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ erhalten (Abb. 5.7). Komplex **53** wurde alternativ durch

Reaktion von **46** mit $[\text{ZnCp}^*(\text{py})_n]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**17**; $n = 1-3$) hergestellt. Wie mittels einer Röntgenkristallstrukturanalyse des Komplexes **53** belegt werden konnte, erfolgt in den Verbindungen **52**, **53** und **54** eine intramolekulare Koordination der Zinkzentralatome durch die Donorgruppen. Somit konnte eine intramolekulare Stabilisierung kationischer Zinkzentren durch Donorfunktionen am Cyclopentadienylliganden erfolgreich realisiert werden.

Einige der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Zinkverbindungen wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen- mit Anilinderivaten untersucht. Insbesondere erschienen hierfür die vorgestellten kationischen Zinkkomplexe geeignet, da für die zinkkatalysierte Hydroaminierungsreaktion von einer Beteiligung kationischer Zinkverbindungen als katalytisch aktive Spezies ausgegangen wird.

Der Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) katalysiert die Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin bereits bei Raumtemperatur. Es ist hervorzuheben, dass die Zugabe eines Cokatalysators nicht erforderlich ist. Die Reaktion erfolgt mit Markownikow-Selektivität unter Bildung des Imins *N*-(1-Phenylethyliden)-2,4,6-trimethylanilin (**65a**) (Abb. 5.8). Die Umsetzung von jeweils 40 Äquivalenten (2.86 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin und Phenylacetylen unter Einsatz von 2.5 mol% des Komplexes **11** in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur führte nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden zu einer isolierten Ausbeute des Produkts **65a** von 91 %. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen aller Hydroaminierungsreaktionen unter Einsatz von Komplex **11** zeigten die quantitative Bildung von HCp^* . Daher handelt es sich bei Komplex **11** nicht um die katalytisch aktive Spezies der Hydroaminierungsreaktion, sondern um einen Präkatalysator. NMR-spektroskopische Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Verwendung von Komplex **11** als Präkatalysator zeigten, dass bis zu einem Umsatz von etwa 80 % eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Konzentrationen beider Substrate vorliegt. Die ausgehend von Verbindung **11** gebildete katalytisch aktive Spezies besitzt eine hohe Langzeitstabilität, wie durch erfolgreiche Katalyse nach mehrmals wiederholter Zugabe der Substrate belegt wurde.

Der Präkatalysator $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) besitzt eine hohe Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen am Anilin- und Phenylacetylderivat. Im NMR-Maßstab wurden die Reaktionen aller Kombinationen der Anilinderivate 2,4,6-Trimethylanilin, Anilin, *p*-Methoxyanilin, *p*-Chloranilin und *p*-Fluoranilin mit den Phenylacetylen-derivaten Phenylacetylen, *p*-Methoxyphenylacetylen, *p*-Chlorphenylacetylen und *p*-Fluorphenylacetylen untersucht. Die Reaktionen wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei

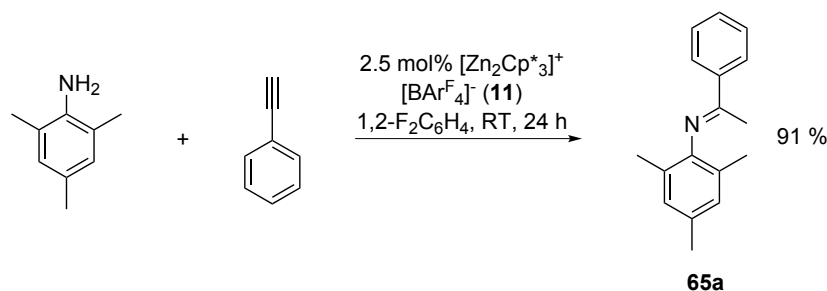


Abbildung 5.8: Hydroaminierungsreaktion mit $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) als Präkatalysator.

80 °C in 1,2-Difluorbenzol durchgeführt. Sämtliche Reaktionen führten mit Markownikow-Selektivität zum entsprechenden Iminderivat. Die mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Umsätze lagen nach einer Reaktionszeit von einem Tag in allen Fällen bei über 70 %; in einigen Fällen wurden quantitative Umsätze erzielt. Zwar zeigte sich, dass funktionelle Gruppen am Anilin- und Phenylacetylenderivat die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroaminierungsreaktion beeinflussen, jedoch ließ sich kein einheitlicher Trend im Einfluss der Substituenten erkennen.

Anhand der Testreaktion von 2,4,6-Trimethylanilin mit Phenylacetylen wurde der Mechanismus der durch $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) katalysierten Hydroaminierungsreaktion untersucht. Dazu wurde Komplex **11** mit jeweils nur einem der beiden Substrate 2,4,6-Trimethylanilin oder Phenylacetylen umgesetzt. Das nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung von Komplex **11** mit 2,4,6-Trimethylanilin erhaltene Produkt, dessen Identität nicht geklärt werden konnte, erwies sich als katalytisch aktiv in der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin. Ebenso lieferte die Reaktion von Komplex **11** mit Phenylacetylen nach der Aufarbeitung ein Produkt ungeklärter Identität, das die Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin katalysiert. Als organisches Nebenprodukt der Reaktion von Komplex **11** mit Phenylacetylen wurde die Verbindung 1-(Pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)-1-phenylethen ((Ph)(Cp*)CCH₂; **70**) identifiziert (Abb. 5.9). Verbindung **70** entsteht auch in sehr geringen Mengen als Nebenprodukt der Hydroaminierungsreaktion. Die Bildung von **70** ist bemerkenswert, da sie vermutlich über eine elektrophile Aktivierung der Dreifachbindung des Phenylacetylen und damit möglicherweise über einen ähnlichen Reaktionsweg wie die Hydroaminierungsreaktion verläuft.

Da die Identität des Produkts der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit 2,4,6-Trimethylanilin nicht aufgeklärt werden konnte, wurden Verbindungen synthetisiert, die als Strukturmodelle für dieses Produkt dienen könnten. Die Umsetzung von ZnEt_2 mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ in Gegenwart von drei Äquivalenten 2,4,6-Trimethylanilin oder Anilin in 1,2-Difluorbenzol führt zur Bildung der kationischen Ethylzinkkomplexe $[\text{ZnEt}\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\}_3]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**71**) bzw. $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (**72**)

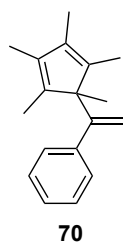


Abbildung 5.9: Produkt der Reaktion von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) mit Phenylacetylen.

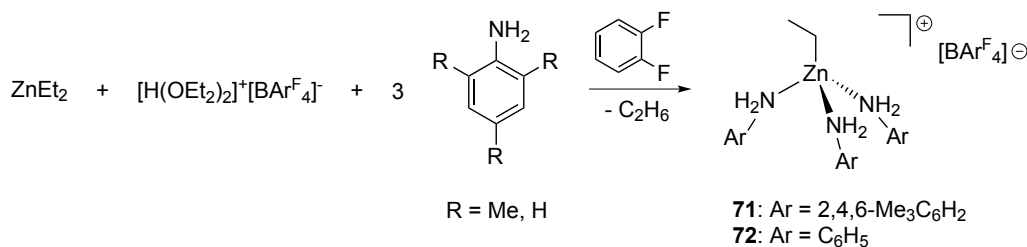


Abbildung 5.10: Synthese der kationischen Ethylzinkverbindungen **71** und **72**.

(Abb. 5.10). In den Verbindungen **71** und **72** sind die Zinkatome jeweils durch einen Ethylliganden sowie drei Moleküle 2,4,6-Trimethylanilin bzw. Anilin als Neutralliganden koordiniert. Der Komplex **71** zeigt in der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin eine relativ hohe, mit Komplex **11** vergleichbare katalytische Aktivität. Ebenso wie Komplex **11** ist Verbindung **71** nicht die katalytisch aktive Spezies dieser Reaktion, wie durch die beobachtete Bildung von Ethan nach Zugabe der Substrate ersichtlich ist.

Darüber hinaus wurde ein Vergleich der katalytischen Aktivitäten weiterer in dieser Arbeit synthetisierter Verbindungen in der Hydroaminierungsreaktion von Phenylacetylen mit 2,4,6-Trimethylanilin vorgenommen. Die Aktivitäten der kationischen Verbindungen $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**52**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**54**) erwiesen sich als gering. Dies ist vermutlich auf die Anwesenheit der Pyridinliganden in den Komplexen **52** und **54** zurückzuführen. So führt auch die Zugabe von zwei Äquivalenten Pyridin zu einer Lösung des Tripeldeckerkomplexes $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) zu einer fast vollständigen Inhibierung der katalytischen Aktivität von **11**. Des Weiteren wurden die neutralen Zinkocene $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**), $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) und $[\text{ZnCp}^{2\text{S}}_2]$ (**51**) unter Zugabe des Cokatalysators $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ als Präkatalysatoren eingesetzt. Komplex **34** zeigt eine eher geringe katalytische Aktivität. Dagegen erreichen die Verbindungen **4** und **51** in Kombination mit dem Cokatalysator die höchste Aktivität von allen untersuchten Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Synthese und Charakterisierung strukturell definierter neutraler und kationischer Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen vorgestellt.

Diese weisen bemerkenswerte Strukturen und Reaktivitäten auf. Eine zentrale Rolle nimmt der kationische Tripeldeckerkomplex $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**) ein, da dieser als Quelle der $\{\text{ZnCp}^*\}^+$ -Einheit fungiert sowie als starkes Elektrophil und als Oxidationsmittel reagiert. Darüber hinaus besitzt der Komplex **11** in Abwesenheit eines Cokatalysators eine hohe katalytische Aktivität in intermolekularen Hydroaminierungsreaktionen. Es wurde gezeigt, dass eine Donorfunktionalisierung des Cp-Liganden die Stabilisierung mononuklearer und kationischer Cyclopentadienyl-Zinkverbindungen ermöglicht. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften der donorfunktionalisierten Cp-Liganden lassen sich durch Variation der Art und Anzahl der Donorliganden gezielt steuern, was die Synthese von Cp-Zinkkomplexen mit interessanten strukturellen Eigenschaften erlaubt. Einige der vorgestellten Verbindungen wurden erfolgreich als Präkatalysatoren intermolekularer Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt. Obwohl die untersuchten Cp-Zinkverbindungen nicht die katalytisch aktiven Spezies der Hydroaminierung sind, können sie als Strukturmodelle für reaktive kationische Zinkverbindungen in Katalysereaktionen betrachtet werden und ein tiefergehendes Verständnis dieser Reaktionen ermöglichen.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AIM	<i>atoms in molecules</i>
app.	scheinbar
APT	<i>attached proton test</i>
Ar ^F	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ , 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
[BAr ^F ₄] ⁻	[B{3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ } ₄] ⁻ , Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br	verbreitert
cat	1,2-O ₂ C ₆ H ₄ , Catechol
C _g	<i>center of gravity</i> , Ringzentrum
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	C ₅ H ₅ , Cyclopentadienyl
Cp'	Cyclopentadienylderivat (siehe jeweilige Definition)
Cp*	C ₅ Me ₅ , 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cp ^{2N}	C ₅ Me ₄ (CH ₂) ₂ NMe ₂
Cp ^{3N}	C ₅ Me ₄ (CH ₂) ₃ NMe ₂
Cp ^{2S}	C ₅ Me ₄ (CH ₂) ₂ SMe
Cp ^{tmeda}	C ₅ Me ₄ (CH ₂) ₂ NMe(CH ₂) ₂ NMe ₂
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
d	(Atom-Atom-)Abstand
δ	chemische Verschiebung
D	Donorgruppe (siehe jeweilige Definition)
Δ	Differenz
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Δ _{G^F}	freie (Standard-)Bildungsenthalpie
Δ _{G^R}	freie (Standard-)Reaktionsenthalpie

dmap	4-Dimethylaminopyridin
η	Haptizität
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EI	Elektronenstoßionisation
ELI-D	<i>electron localizability indicator</i> (basierend auf der Elektronenpaardichte)
eq	Äquivalente
ESI	Elektrosprayionisation
F ²	Quadrate der Strukturfaktoren
F(000)	Gesamtelektronenzahl pro Elementarzelle
GC	Gaschromatografie
gef.	gefunden
Glu	Glutamat
His	Histidin
hkl	Miller-Indizes
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
<i>i</i>	<i>ipso</i>
I	Reflexintensität
<i>J</i>	Betrag der Kopplungskonstante
Kap.	Kapillare
L	Neutralligand (siehe jeweilige Definition)
LIFDI	<i>liquid injection field desorption ionization</i>
m	Multipllett
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Metallatom
[M] ⁺	Molekülion
Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ , 2,4,6-Trimethylphenyl
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
n	Anzahl (siehe jeweilige Definition)
ν	Frequenz
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OTf	Trifluormethansulfonat
<i>p</i>	<i>para</i>
ppm	<i>parts per million</i>
py	Pyridin

q	Quartett
quant.	quantitativ
R	organischer Rest (siehe jeweilige Definition)
R-Wert	Zuverlässigkeitsfaktor
R ₁	konventioneller R-Wert
R _{int}	interner R-Wert
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
σ	Standardabweichung
t	Triplett
Θ	Messwinkel
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TOF	<i>time of flight</i>
TON	<i>Turnover Number</i> , Umsatzzahl
v br	stark verbreitert
WCA	schwach koordinierendes Anion
wR ₂	gewichteter R-Wert (Verfeinerung gegen F ²)
X	Halogenatom
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

6.2 Angaben zu den DFT-Rechnungen

Es wurden die freien Reaktionsenthalpien ΔG_R der Reaktionen von $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**) oder $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (**46**) mit ZnEt_2 oder $[\text{ZnCp}^*_2]$ (**4**) zu den Verbindungen $[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (**42**), $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**), $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (**47**) bzw. $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (**48**) berechnet. Dazu wurden die Molekülgeometrien dieser acht Verbindungen mit Hilfe des Programms Gaussian09 optimiert. Dies erfolgte unter Verwendung des B3LYP-Funktional mit cc-pVTZ-Basissätzen für die Atomsorten Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sowie mit dem cc-pVTZ-PP-Basissatz für Zink. Die Frequenzanalyse bestätigte, dass es sich bei den gefundenen Strukturen um lokale Minima handelte. Die Berechnung von ΔG_R wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Methode durchgeführt.¹ Es wurde Formel (1) verwendet, wobei sich die freien Bildungsenthalpien ΔG_F aus den durch Gaussian09 ausgegebenen Werten für die „Summe der elektronischen und thermischen freien Enthalpien“ (*Sum of electronic and thermal Free Energies*) der jeweiligen Verbindungen ergaben (Tab. 6.2).

$$\Delta G_R = \Sigma \Delta G_F(\text{Produkte}) - \Sigma \Delta G_F(\text{Edukte}) \quad (1)$$

Die berechneten freien Reaktionsenthalpien ΔG_R der angegebenen Reaktionen sind Tab. 6.3 zu entnehmen. Alle Werte beziehen sich auf Standardbedingungen (298.15 K, 1 atm).

Tabelle 6.2: Summen der elektronischen und thermischen freien Enthalpien.

Verbindung	Summe der elektronischen und thermischen freien Enthalpien
$[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (34)	-1353.695029 H
$[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2]$ (46)	-1432.293984 H
ZnEt_2	-385.550542 H
$[\text{ZnCp}^*_2]$ (4)	-1007.224698 H
$[\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}]$ (42)	-869.635112 H
$[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (43)	-1180.465911 H
$[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (47)	-908.928795 H
$[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}]$ (48)	-1219.756854 H

¹ J. W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, zu finden unter http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm, 2000.

Tabelle 6.3: Berechnete freie Reaktionsenthalpien ΔG_R .

Reaktion	ΔG_R
$[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2] \text{ (34)} + \text{ZnEt}_2 \rightarrow 2 [\text{ZnEtCp}^{2\text{N}}] \text{ (42)}$	-64.7 kJ/mol
$[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2] \text{ (34)} + [\text{ZnCp}^*_2] \text{ (4)} \rightarrow 2 [\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}] \text{ (43)}$	-31.8 kJ/mol
$[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2] \text{ (46)} + \text{ZnEt}_2 \rightarrow 2 [\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}] \text{ (47)}$	-34.3 kJ/mol
$[\text{ZnCp}^{3\text{N}}_2] \text{ (46)} + [\text{ZnCp}^*_2] \text{ (4)} \rightarrow 2 [\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{3\text{N}}] \text{ (48)}$	+13.1 kJ/mol

6.3 Details zu den Röntgenkristallstrukturanalysen

Tabelle 6.4: Strukturdaten zu $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (**11**)

Empirische Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{57}\text{BF}_{24}\text{Zn}_2$
Molare Masse	1399.63 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 10.6967(8)$ Å, $b = 23.1692(18)$ Å, $c = 25.116(2)$ Å, $\alpha = 88.300(10)^\circ$, $\beta = 89.690(9)^\circ$, $\gamma = 85.803(9)^\circ$
Zellvolumen	6205.1(8) Å ³
Z	4
Dichte (ber.)	1.498 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.884 mm ⁻¹
F(000)	2840
Kristallgröße	0.50 x 0.08 x 0.06 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	2.07–26.00°
Bereich der hkl-Indizes	$-13 \leq h \leq 12$, $-28 \leq k \leq 28$, $-30 \leq l \leq 30$
Gesammelte Reflexe	120254
Unabhängige Reflexe	24378
R_{int}	0.0506
Vollständigkeit zu $\Theta = 26.00^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Minimale und maximale Transmission	0.6663 und 0.9489
Daten / Einschränkungen / Parameter	24378 / 1 / 1630
Goodness of fit	1.015
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0482$, $wR_2 = 0.1165$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0631$, $wR_2 = 0.1232$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	19645
Maximale / minimale Restelektronendichte	1.741 und -0.873 e/Å ³
CCDC-Nummer	831084

Tabelle 6.5: Strukturdaten zu $[\text{ZnCp}^*\{i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^- \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (**18** · $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$)

Empirische Formel	$\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{BF}_{24}\text{NPZn} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$
Molare Masse	1367.18 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 12.269(3)$ Å, $b = 13.373(3)$ Å, $c = 18.605(4)$ Å, $\alpha = 104.021(17)^\circ$, $\beta = 91.359(17)^\circ$, $\gamma = 99.199(18)^\circ$
Zellvolumen	$2917.3(11)$ Å ³
Z	2
Dichte (ber.)	1.556 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.572 mm ⁻¹
F(000)	1388
Kristallgröße	$0.55 \times 0.30 \times 0.20$ mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	$3.30\text{--}26.00^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$
Gesammelte Reflexe	39525
Unabhängige Reflexe	11447
R_{int}	0.0623
Vollständigkeit zu $\Theta = 26.00^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Minimale und maximale Transmission	0.8298 und 0.9203
Daten / Einschränkungen / Parameter	11447 / 49 / 861
<i>Goodness of fit</i>	0.902
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0398$, $wR_2 = 0.0943$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0575$, $wR_2 = 0.0980$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8304
Maximale / minimale Restelektronendichte	1.696 und -0.631 e/Å ³
CCDC-Nummer	831315

Tabelle 6.6: Strukturdaten zu $[\text{NiCp}^*_2]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^- \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (**24** · 2 $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$)

Empirische Formel	$\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{BF}_{24}\text{Ni} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$
Molare Masse	1420.56 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 12.8019(8) \text{ Å}$, $b = 14.0888(9) \text{ Å}$, $c = 18.4324(13) \text{ Å}$, $\alpha = 111.918(5)^\circ$, $\beta = 81.465(5)^\circ$, $\gamma = 100.972(5)^\circ$
Zellvolumen	$3016.9(3) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte (ber.)	1.564 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.450 mm^{-1}
F(000)	1438
Kristallgröße	$0.55 \times 0.45 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Bereich des Messwinkels Θ	$2.03\text{--}29.52^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-17 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 18$, $-25 \leq l \leq 25$
Gesammelte Reflexe	55103
Unabhängige Reflexe	16287
R_{int}	0.0633
Vollständigkeit zu $\Theta = 29.52^\circ$	96.6 %
Absorptionskorrektur	Shelxa
Minimale und maximale Transmission	0.7900 und 0.9480
Daten / Einschränkungen / Parameter	16287 / 0 / 858
<i>Goodness of fit</i>	1.006
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0477$, $wR_2 = 0.1187$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0740$, $wR_2 = 0.1285$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11616
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.747 und -0.661 e/Å^3

Tabelle 6.7: Strukturdaten zu $[\text{ZnCp}^{2\text{N}}_2]$ (**34**)

Empirische Formel	$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Zn}$
Molare Masse	450.00 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 17.1914(3)$ Å, $b = 17.2130(4)$ Å, $c = 18.0119(6)$ Å, $\alpha = 95.219(3)^\circ$, $\beta = 112.220(3)^\circ$, $\gamma = 90.259(2)^\circ$
Zellvolumen	4909.4(2) Å ³
Z	8
Dichte (ber.)	1.218 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.014 mm ⁻¹
F(000)	1952
Kristallgröße	0.34 x 0.32 x 0.20 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	3.28–29.24°
Bereich der hkl-Indizes	$-23 \leq h \leq 23$, $-23 \leq k \leq 23$, $-24 \leq l \leq 24$
Gesammelte Reflexe	80079
Unabhängige Reflexe	26451
R_{int}	0.0435
Vollständigkeit zu $\Theta = 29.24^\circ$	99.0 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Minimale und maximale Transmission	0.7242 und 0.8228
Daten / Einschränkungen / Parameter	26451 / 0 / 1092
<i>Goodness of fit</i>	1.030
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0419$, $wR_2 = 0.0819$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0611$, $wR_2 = 0.0878$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	20783
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.428 und -0.524 e/Å ³
CCDC-Nummer	912308

Tabelle 6.8: Strukturdaten zu [ZnEtCp^{2N}] (**42**)

Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₇ NZn
Molare Masse	286.75 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter	<i>a</i> = 14.1101(6) Å, <i>b</i> = 20.5775(6) Å, <i>c</i> = 10.6019(4) Å, β = 100.803(3)°
Zellvolumen	3023.71(19) Å ³
<i>Z</i>	8
Dichte (ber.)	1.260 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.606 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1232
Kristallgröße	0.52 x 0.35 x 0.25 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	3.31–28.41°
Bereich der <i>hkl</i> -Indizes	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gesammelte Reflexe	26081
Unabhängige Reflexe	7527
<i>R</i> _{int}	0.0581
Vollständigkeit zu Θ = 28.41°	99.4 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Minimale und maximale Transmission	0.4871 und 0.7498
Daten / Einschränkungen / Parameter	7527 / 0 / 322
<i>Goodness of fit</i>	1.084
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0451, <i>wR</i> ₂ = 0.1153
<i>R</i> -Werte für alle Daten	<i>R</i> ₁ = 0.0583, <i>wR</i> ₂ = 0.1231
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6055
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.699 und -1.498 e/Å ³
CCDC-Nummer	912309

Tabelle 6.9: Strukturdaten zu $[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{2\text{N}}]$ (**43**)

Empirische Formel	$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NZn}$
Molare Masse	392.91 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 8.8515(3)$ Å, $b = 15.1751(4)$ Å, $c = 16.2700(6)$ Å, $\beta = 99.733(3)^\circ$
Zellvolumen	$2153.97(12)$ Å ³
Z	4
Dichte (ber.)	1.212 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.145 mm ⁻¹
F(000)	848
Kristallgröße	$0.40 \times 0.37 \times 0.19$ mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	$3.42\text{--}29.50^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 20$, $0 \leq l \leq 22$
Gesammelte Reflexe	40110
Unabhängige Reflexe	5986
R_{int}	0.0783
Vollständigkeit zu $\Theta = 29.50^\circ$	99.7 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Minimale und maximale Transmission	0.6573 und 0.8118
Daten / Einschränkungen / Parameter	5986 / 0 / 237
<i>Goodness of fit</i>	1.078
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0440$, $wR_2 = 0.1216$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0574$, $wR_2 = 0.1277$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4440
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.624 und -0.926 e/Å ³
CCDC-Nummer	867160

Tabelle 6.10: Strukturdaten zu $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^{2\text{N}}]_2$ (**44**)

Empirische Formel	$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zn}_2$
Molare Masse	586.27 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter	$a = 8.3843(3)$ Å, $b = 18.0030(7)$ Å, $c = 10.0080(3)$ Å, $\beta = 110.116(2)^\circ$
Zellvolumen	1418.48(9) Å ³
Z	2
Dichte (ber.)	1.373 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.895 mm ⁻¹
F(000)	616
Kristallgröße	0.48 x 0.44 x 0.38 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	4.79–27.50°
Bereich der hkl-Indizes	$-10 \leq h \leq 10$, $-23 \leq k \leq 23$, $-13 \leq l \leq 13$
Gesammelte Reflexe	16787
Unabhängige Reflexe	3231
R_{int}	0.0227
Vollständigkeit zu $\Theta = 27.50^\circ$	99.4 %
Absorptionskorrektur	<i>Multi-scan</i>
Minimale und maximale Transmission	0.4632 und 0.5329
Daten / Einschränkungen / Parameter	3231 / 0 / 151
<i>Goodness of fit</i>	1.033
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0187$, $wR_2 = 0.0462$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0227$, $wR_2 = 0.0474$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2911
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.328 und -0.308 e/Å ³
CCDC-Nummer	912310

Tabelle 6.11: Strukturdaten zu $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}^*(\text{THF})]_2$ (**45**)

Empirische Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Zn}_2$
Molare Masse	616.29 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter	$a = 12.5611(3)$ Å, $b = 8.9255(3)$ Å, $c = 13.6004(4)$ Å, $\beta = 102.301(2)^\circ$
Zellvolumen	1489.79(8) Å ³
Z	2
Dichte (ber.)	1.374 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.811 mm ⁻¹
F(000)	648
Kristallgröße	0.28 x 0.23 x 0.15 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	2.28–29.50°
Bereich der hkl-Indizes	$-17 \leq h \leq 17$, $-12 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 18$
Gesammelte Reflexe	23737
Unabhängige Reflexe	4156
R_{int}	0.0568
Vollständigkeit zu $\Theta = 29.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Minimale und maximale Transmission	0.5764 und 0.7804
Daten / Einschränkungen / Parameter	4156 / 0 / 160
<i>Goodness of fit</i>	1.033
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0232$, $wR_2 = 0.0491$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0352$, $wR_2 = 0.0501$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3066
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.369 und -0.471 e/Å ³
CCDC-Nummer	912311

Tabelle 6.12: Strukturdaten zu [ZnCp^{3N}₂] (**46**)

Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₈ N ₂ Zn
Molare Masse	478.05 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellparameter	a = 11.2997(4) Å, b = 14.9484(5) Å, c = 31.7286(11) Å
Zellvolumen	5359.4(3) Å ³
Z	8
Dichte (ber.)	1.185 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.933 mm ⁻¹
F(000)	2080
Kristallgröße	0.36 x 0.30 x 0.19 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	3.27–26.63°
Bereich der hkl-Indizes	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -29 ≤ l ≤ 39
Gesammelte Reflexe	29847
Unabhängige Reflexe	5579
R _{int}	0.1087
Vollständigkeit zu $\Theta = 26.63^\circ$	99.1 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Minimale und maximale Transmission	0.7162 und 0.8658
Daten / Einschränkungen / Parameter	5579 / 0 / 293
<i>Goodness of fit</i>	0.982
R-Werte für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.0897
R-Werte für alle Daten	R ₁ = 0.0827, wR ₂ = 0.0985
Reflexe mit I > 2σ(I)	3046
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.627 und -0.447 e/Å ³
CCDC-Nummer	969875

Tabelle 6.13: Strukturdaten zu $[\text{ZnEtCp}^{3\text{N}}]$ (47)

Empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NZn}$
Molare Masse	300.77 g/mol
Messtemperatur	150(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Zellparameter	$a = 12.2087(4)$ Å, $b = 10.6001(5)$ Å, $c = 12.4866(5)$ Å
Zellvolumen	$1615.93(11)$ Å ³
Z	4
Dichte (ber.)	1.236 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.505 mm ⁻¹
F(000)	648
Kristallgröße	$0.27 \times 0.16 \times 0.04$ mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	$2.52\text{--}25.49^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-14 \leq h \leq 13$, $-12 \leq k \leq 12$, $-15 \leq l \leq 15$
Gesammelte Reflexe	13201
Unabhängige Reflexe	2931
R_{int}	0.0771
Vollständigkeit zu $\Theta = 25.49^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Minimale und maximale Transmission	0.5646 und 0.9032
Daten / Einschränkungen / Parameter	2931 / 1 / 171
<i>Goodness of fit</i>	1.018
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0371$, $wR_2 = 0.0836$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0479$, $wR_2 = 0.0871$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2396
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.368 und -0.608 e/Å ³
CCDC-Nummer	969876

Tabelle 6.14: Strukturdaten zu [ZnCp* $\text{Cp}^{3\text{N}}$] (**48**)

Empirische Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NZn}$
Molare Masse	406.93 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 8.5872(5)$ Å, $b = 16.2279(10)$ Å, $c = 16.4692(9)$ Å, $\beta = 101.634(4)^\circ$
Zellvolumen	$2247.9(2)$ Å ³
Z	4
Dichte (ber.)	1.202 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.100 mm ⁻¹
F(000)	880
Kristallgröße	0.37 x 0.22 x 0.09 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	2.42–28.37°
Bereich der hkl-Indizes	$-11 \leq h \leq 10$, $-21 \leq k \leq 21$, $-21 \leq l \leq 21$
Gesammelte Reflexe	27445
Unabhängige Reflexe	5607
R_{int}	0.1432
Vollständigkeit zu $\Theta = 28.37^\circ$	99.6 %
Absorptionskorrektur	<i>Multi-scan</i>
Minimale und maximale Transmission	0.6864 und 0.9075
Daten / Einschränkungen / Parameter	5607 / 0 / 246
<i>Goodness of fit</i>	1.095
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0814$, $wR_2 = 0.1761$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.1259$, $wR_2 = 0.1986$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3729
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.765 und -1.376 e/Å ³
CCDC-Nummer	969877

Tabelle 6.15: Strukturdaten zu $[\text{ZnClCp}^{\text{tm}^{\text{eda}}}]$ (**50**)

Empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{Zn}$
Molare Masse	350.23 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zellparameter	$a = 8.2930(4)$ Å, $b = 14.0331(7)$ Å, $c = 15.2163(7)$ Å
Zellvolumen	$1770.82(15)$ Å ³
Z	4
Dichte (ber.)	1.314 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.531 mm ⁻¹
F(000)	744
Kristallgröße	$0.48 \times 0.30 \times 0.12$ mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	$3.63\text{--}27.50^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-10 \leq h \leq 10$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$
Gesammelte Reflexe	14085
Unabhängige Reflexe	4051
R_{int}	0.0796
Vollständigkeit zu $\Theta = 27.50^\circ$	99.7 %
Absorptionskorrektur	<i>Multi-scan</i>
Minimale und maximale Transmission	0.5269 und 0.8376
Daten / Einschränkungen / Parameter	4051 / 0 / 188
<i>Goodness of fit</i>	1.043
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0324$, $wR_2 = 0.0785$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0363$, $wR_2 = 0.0801$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3748
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.510 und -0.719 e/Å ³
CCDC-Nummer	969878

Tabelle 6.16: Strukturdaten zu [ZnCp^{2S}₂] (**51**)

Empirische Formel	C ₂₄ H ₃₈ S ₂ Zn
Molare Masse	456.03 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2/c</i>
Zellparameter	a = 17.126(3) Å, b = 8.1375(14) Å, c = 24.219(2) Å, β = 135.000(5)°
Zellvolumen	2386.6(6) Å ³
Z	4
Dichte (ber.)	1.269 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.086 mm ⁻¹
F(000)	976
Kristallgröße	0.24 x 0.16 x 0.02 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	2.28–29.50°
Bereich der hkl-Indizes	-20 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 28
Gesammelte Reflexe	42159
Unabhängige Reflexe	4168
R _{int}	0.0454
Vollständigkeit zu Θ = 29.50°	95.8 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Minimale und maximale Transmission	0.5246 und 0.9409
Daten / Einschränkungen / Parameter	4168 / 0 / 255
<i>Goodness of fit</i>	1.287
R-Werte für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0638, wR ₂ = 0.1835
R-Werte für alle Daten	R ₁ = 0.0657, wR ₂ = 0.1842
Reflexe mit I > 2σ(I)	4033
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.766 und -1.015 e/Å ³
CCDC-Nummer	969879

Tabelle 6.17: Strukturdaten zu $[\text{ZnCp}^{3\text{N}}(\text{py})_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^- \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (**53** · 2 $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$)

Empirische Formel	$\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Zn} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$
Molare Masse	1521.32 g/mol
Messtemperatur	100(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 14.7923(5) \text{ Å}$, $b = 15.1792(4) \text{ Å}$, $c = 29.5154(10) \text{ Å}$, $\beta = 91.629(3)^\circ$
Zellvolumen	$6624.6(4) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte (ber.)	1.525 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.494 mm^{-1}
F(000)	3080
Kristallgröße	$0.48 \times 0.31 \times 0.16 \text{ mm}^3$
Bereich des Messwinkels Θ	$4.53\text{--}26.00^\circ$
Bereich der hkl-Indizes	$-18 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 18$, $-36 \leq l \leq 36$
Gesammelte Reflexe	44946
Unabhängige Reflexe	12820
R_{int}	0.1286
Vollständigkeit zu $\Theta = 26.00^\circ$	98.4 %
Absorptionskorrektur	<i>Multi-scan</i>
Daten / Einschränkungen / Parameter	12820 / 69 / 882
<i>Goodness of fit</i>	1.055
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.1255$, $wR_2 = 0.3177$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.2084$, $wR_2 = 0.3571$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5898
Maximale / minimale Restelektronendichte	1.862 und -0.921 e/Å^3
CCDC-Nummer	969880

Tabelle 6.18: Strukturdaten zu $[\text{ZnEt}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\}_3]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^- \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (**72** · $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$)

Empirische Formel	$\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{Zn} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$
Molare Masse	1351.13 g/mol
Messtemperatur	90(2) K
Messwellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 12.8998(5)$ Å, $b = 14.7138(6)$ Å, $c = 16.5320(6)$ Å, $\alpha = 96.875(3)^\circ$, $\beta = 107.163(3)^\circ$, $\gamma = 106.784(3)^\circ$
Zellvolumen	$2797.46(19)$ Å ³
Z	2
Dichte (ber.)	1.604 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.569 mm ⁻¹
F(000)	1360
Kristallgröße	0.46 x 0.36 x 0.25 mm ³
Bereich des Messwinkels Θ	4.64–26.83°
Bereich der hkl-Indizes	$-16 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 18$, $-20 \leq l \leq 20$
Gesammelte Reflexe	39680
Unabhängige Reflexe	11788
R_{int}	0.0391
Vollständigkeit zu $\Theta = 26.83^\circ$	98.2 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Minimale und maximale Transmission	0.7798 und 0.8708
Daten / Einschränkungen / Parameter	11788 / 26 / 878
<i>Goodness of fit</i>	0.993
R-Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0403$, $wR_2 = 0.0964$
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0609$, $wR_2 = 0.1022$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8805
Maximale / minimale Restelektronendichte	0.883 und -1.288 e/Å ³

6.4 Erklärung über die eingesetzten Hilfsmittel

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin selbstständig erarbeitet und verfasst habe und dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Berlin, den 27. Mai 2014

6.5 Aufstellung veröffentlichter wissenschaftlicher Schriften

Publikationen

- [1] M. A. Chilleck, T. Braun, B. Braun, S. Mebs, *Organometallics* **2014**, *33*, 551–560: „Neutral and Cationic Zinc Complexes with N- and S-Donor-Functionalized Cyclopentadienyl Ligands“.
- [2] S. Mebs, M. A. Chilleck, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *591*, 1–4: „Geometry versus topology: Combined AIM, ELI-D, and ASF analysis of weak intramolecular interactions“.
- [3] M. A. Chilleck, T. Braun, R. Herrmann, B. Braun, *Organometallics* **2013**, *32*, 1067–1074: „Zinc Complexes with the N-Donor-Functionalized Cyclopentadienyl Ligand $C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2$ “.
- [4] J. Voigt, M. A. Chilleck, T. Braun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4052–4058: „Activation of Si–Si and Si–H bonds at Pt: a catalytic hydrogenolysis of silicon–silicon bonds“.
- [5] S. Mebs, M. A. Chilleck, S. Grabowsky, T. Braun, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11647–11661: „Hapticity Uncovered: Real-Space Bonding Indicators for Zinocene Chemistry“.
- [6] M. A. Chilleck, T. Braun, B. Braun, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12902–12905: „Cationic Cyclopentadienyl Zinc Complexes with Slipped Triple-Decker and Half-Sandwich Structures“.

Vorträge

- [1] M. A. Chilleck, T. Braun*: „Lewis Acidic Zinc Complexes“, 3. Berliner Chemie Symposium, Berlin, **2014**.
- [2] M. A. Chilleck, T. Braun*: „Lewis Acidic Cyclopentadienyl Zinc Complexes“, 9. Koordinationschemie-Treffen, Bayreuth, **2013**.

Posterbeiträge

- [1] M. A. Chilleck, T. Braun*: „Lewis Acidic Cyclopentadienyl Zinc Complexes“, 27. Tag der Chemie, Berlin, **2012**.
- [2] M. A. Chilleck, T. Braun*: „Lewis Acidic Cyclopentadienyl Zinc Complexes“, 2. Berliner Chemie Symposium, Berlin, **2012**.

Berlin, den 27. Mai 2014